PATENT COOPERATION TRUSTY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	To:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP00/00069	Applicant's or agent's file reference 9901612-rahg
International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)	Priority date (day/month/year) 19 January 1999 (19.01.99)
Applicant ANDES, Stephanie et al	
The designated Office is hereby notified of its election made in the demand filed with the International Preliminary 03 August 2000 in a notice effecting later election filed with the Intern	Examining Authority on: 0 (03.08.00)
 The election X was was not was not made before the expiration of 19 months from the priority d Rule 32.2(b). 	ate or, where Rule 32 applies, within the time limit under
	·.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

Olivia TEFY

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

		,

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Būro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C09C 1/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/08237

A1

Veröffentlichungsdatum:

29. April 1993 (29.04.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/02351

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1992 (12.10.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 34 600.9 18. Oktober 1991 (18.10.91) DE P 41 38 376.1 22. November 1991 (22.11.91) DE 10. April 1992 (10.04.92) DE P 42 12 119.1 9. Mai 1992 (09.05.92) P 42 15 276.3

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Str. 250, Postfach 4119, D-6100 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Gerd [DE/DE]; Barbarastr. 12 b, D-8752 Kleinostheim (DE). OSTER-RIED, Karl [DE/DE]; Messeler Weg 20 B, D-6110 Dieburg (DE). SCHMIDT, Christoph [DE/DE]; Am Flachsland 26, D-6233 Kelkheim (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Adaolf-Damaschke-Str. 14, D-6102 Pfungstadt (DE). KNIESS, Helge-Bettina [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Str. 10, D-6109 Weiterstadt (DE). UHLIG, Mindsteller (DE). UHLIG, Mindsteller (DE). chael [DE/DE]; Rappmühlstr. 37 A, D-6108 Weiterstadt 3 (DE). SCHUL, Norbert [DE/DE]; Tulpenweg 6, D-6148 Heppenheim (DE). BRENNER, Günter [DE/DE]; Jahnstr. 37 A, D-6103 Griesheim (DE).

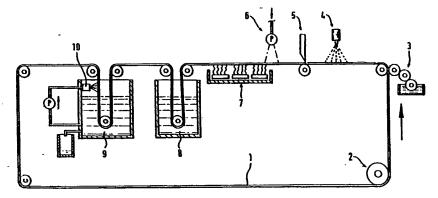
(81) Bestimmungsstaaten: CA, CS, FI, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COLOURED AND COATED PLATELIKE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: GEFÄRBTE UND BESCHICHTETE PLÄTTCHENFÖRMIGE PIGMENTE



(57) Abstract

A platelike pigment with high gloss and high covering power or high transparency is composed of a transparent, anorganic, platelike matrix that may contain an additional element constituted by a soluble or insoluble colouring agent. In order to achieve gloss, the matrix is covered at least on one side with one or several thin, transparent or semitransparent reflective metal oxide or metal layers. The precursor of the matrix material (4) is applied as a thin film on an endless band. The solidified film obtained after drying (6, 7) is treated with an acid (8), coated and washed (9), and finally separated from the substrate (10).

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein plättchenförmiges Pigment mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, dass der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und dass zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist. Der Precursor des Matrixmaterials (4) wird als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht. Der nach Trocknung (6, 7) entstandene verfestigte Film wird mit einer Säure (8) behandelt, beschichtet und gewaschen (9) und anschliessend vom Trägermedium getrennt (10).

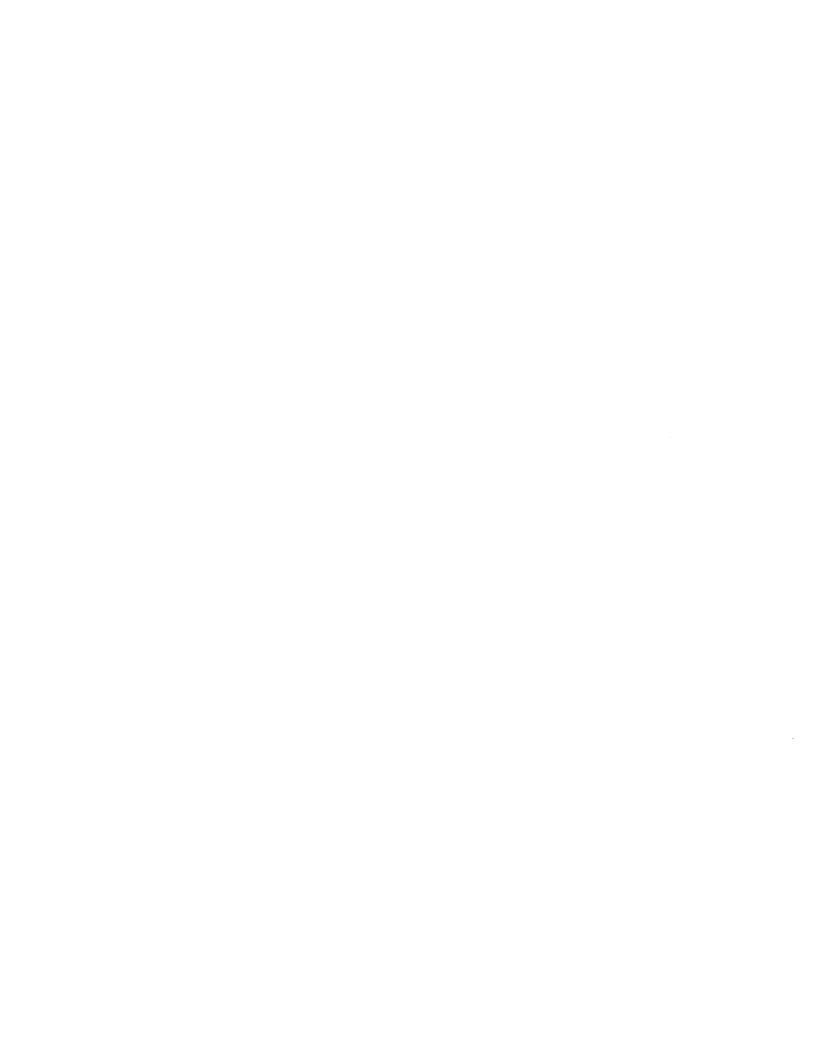
5.

ą

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CL CM CS CZ DE K ES	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun Tschechoslowakei Tschechischen Republik Deutschland Dänemark Spanien	FT GA GB GR HU IE IT JP KP KR LI LK LM MC MG ML MN	Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar Mali Mongolei	MR MW NL NO NZ PL PT RO SE SK SN SU TD TG UA US VN	Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Slowakischen Republik Senegal Soviet Union Tschad Togo Ukraine Vereinigte Staaten von Amerika Vietnam
--	--	--	---	--	--



WO 93/08237 PCT/EP92/02351

5

10

15

20

25

30

Gefärbte und beschichtete plättchenförmige Pigmente

Die Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz.

Deckvermögen und Glanz sind bei plättchenförmigen Pigmenten oftmals nur schwer gleichzeitig in befriedigendem Ausmaß zu realisieren. So zeichnen sich etwa mit einer oder mehreren dünnen Metalloxidschichten belegte Glimmerplättchen durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz, gleichzeitig aber auch wegen des durchsichtigen Substrates durch eine hohe Transparenz und damit ein vergleichsweise geringes Deckvermögen aus. Das Deckvermögen kann durch Verwendung farbiger Metalloxidschichten aus z.B. Chromoxid oder Eisenoxid zwar verbessert werden, jedoch genügt auch das Deckvermögen derartiger Pigmente häufig nicht allen Anforderungen. Das Deckvermögen kann weiter erhöht werden, wenn eine rauhe Substratoberfläche vorhanden ist, oder wenn relativ rauhe Metalloxidschichten abgeschieden werden: durch die erhöhte Zahl an Streuzentren nimmt das Deckvermögen zu, der Glanz jedoch ab.

Die Dicke der Metalloxidschichten liegt je nach Brechzahl des verwendeten Metalloxids und nach der gewünschten Interferenzfarbe typischerweise zwischen 50 und 250 nm. Da es an der Phasengrenze von Materialien mit unterschiedlichen optischen Brechungsindizes zu Reflexionen kommt, beobachtet man bei

		,	

20

25

30

paralleler Ausrichtung der plättchenförmigen Pigmente im reflektierten Licht Interferenzeffekte, die vom Beobachtungswinkel und den optischen Dicken der Metalloxidschichten abhängen; im durchgehenden Licht sieht man bei nicht absorbierenden Materialien die entsprechende Komplementärfarbe.

÷

à.

ą

À

Voraussetzung für das Zustandekommen derartiger Interferenzeffekte ist eine glatte Substratoberfläche.

10 Bisher sind für die Herstellung von Interferenzpigmenten als plättchenförmige Substrate überwiegend natürliche Materialien wie z.B. Glimmer verwendet worden. Da es sich um ein natürlich vorkommendes Material handelt, ist die Oberfläche derartiger Substrate nicht ideal glatt, sondern weist Unregelmäßigkeiten wie zum Beispiel Stufen auf, wodurch die Qualität der resultierenden Interferenzpigmente limitiert ist.

Ein weiterer Nachteil von natürlichen Materialien, wie zum Beispiel Glimmer sind die Verunreinigungen durch färbende Fremdionen, beispielsweise Eisenionen, die sich negativ auf die Farbreinheit des Endproduktes auswirken können.

Es ist weiter vorgeschlagen worden, anstelle von transparentem Glimmer plättchenförmige Metallsubstrate zu verwenden, was zu Pigmenten mit sehr hohem Deckvermögen führt. Andererseits resultiert gleichzeitig ein sehr harter, metallischer Glanz, der oftmals ästhetisch nicht völlig befriedigt. Außerdem besitzen Metallpigmente keine Tiefenwirkung, da das auffallende Licht unmittelbar von der Oberfläche reflektiert wird.

Als synthetisches Material sind dünne Glasplättchen vorgeschlagen worden, die durch Walzen einer Glasschmelze mit nachfolgendem Mahlen erhalten werden. Interferenzpigmente auf der Basis derartiger Materialien weisen zwar Farbeffekte auf, die denen herkömmlicher, auf Glimmer basierender Pigmente überlegen sind. Nachteilig ist jedoch, daß die Glasplättchen eine sehr große mittlere Dicke von etwa 10-15 µm und eine sehr breite Dickenverteilung (typischerweise zwischen 4 und 20 µm) aufweisen, während die Dicke von Interferenzpigmenten typischerweise nicht größer ist als 3 µm. In EP 0,384,596 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem hydratisiertes Alkalisilikat bei Temperaturen von 480-500 °C mit einem Luftstrahl beaufschlagt wird, wobei sich Blasen mit dünnen Wandstärken bilden; die Blasen werden anschießend zerkleinert und man erhält plättchenförmige Alkalisilikatsubstrate mit einer Dicke von weniger als 3 µm. Das Verfahren ist jedoch aufwendig und die Dickenverteilung der erhaltenen Plättchen ist relativ breit.

In EP 0,240,952 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung verschiedener plättchenförmiger Materialien, darunter auch Siliciumdioxid vorgeschlagen worden. Dabei wird über ein Rollensystem auf ein glattes Band ein dünner flüssiger Film definierter Dicke eines Precursors des plättchenförmigen Materials aufgebracht; der Film wird getrocknet und von dem Band abgelöst, wobei sich plättchenförmige Teilchen bilden. Die Teilchen werden anschließend ggf. geglüht, ggf. gemahlen und klassiert.

5

10

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

Als Precursormaterialien werden metallorganische Verbindungen (Alkoholate), wie z.B. Tetraethylorthosilikat, verwendet. Der Film wird durch Trocknen polymerisiert und vom Band mit Hilfe eines Schabers abgekratzt, wobei kleine Plättchen erhalten werden; diese werden dann anschließend zur Umwandlung in das entsprechende Metalloxid bei Temperaturen von 500 °C geglüht. Daneben wird als Precursor ein ggf. in Methanol dispergiertes Metalloxidsol verwendet, welches in analoger Weise als Film aufgebracht, getrocknet und geglüht wird.

è

ş

Ė

10

15

20

5

Nachteilig sind jedoch die Verwendung sehr teurer Precursormaterialien sowie insbesondere die erhöhten Anforderungen an die Arbeitsplatzsicherheit, die beim Einsatz metallorganischer Verbindungen gestellt werden müssen. Die vollständige chemische Umwandlung des Precursors in das gewünschte Schichtmaterial macht in der Regel eine starke Erhitzung des Filmes und des Bandmaterials erforderlich. Neben der dabei auftretenden erheblichen thermischen Belastung des Bandmaterials, wirken sich auch der hohe Energieaufwand und die Einschränkung der Prozeßgeschwindigkeit sehr nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus.

Auch die in EP 0,236,952 beschriebene Verwendung von wäßrigen Oxid- bzw. Hydroxidsolen ist problematisch, da die entstehenden Filme nicht homogen sind sondern aus ungleichmäßig großen Partikeln aufgebaut sind. Dies macht eine Behandlung bei sehr hohen Temperaturen erforderlich, um dem Material die notwendige Homogenität, Formgenauigkeit und Festigkeit zu geben.

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

In US 3 138 475 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung plättchen- oder flitterartiger Oxyde oder Oxydhydrate von Metallen der IV. und V. Gruppe sowie der Eisen-Gruppe des Periodensystems beschrieben. Dabei wird auf ein umlaufendes Band ggf. zunächst eine Trennschicht aus z.B. Siliconlack aufgebracht, um das spätere Ablösen der Metalloxidschicht zu erleichtern. Anschließend wird ein Flüssigkeitsfilm aus einer Lösung einer hydrolysierbaren Verbindung des in das gewünschte Oxid umzuwandelnden Metalls aufgebracht, der Film wird getrocknet und anschließend mit einer Rüttelvorrichtung abgelöst. Es wird zwar erwähnt, daß nach diesem Verfahren auch SiO2-Plättchen hergestellt werden können, wobei jedoch das Verfahren nur ganz allgemein beschrieben wird und kein konkretes Beispiel angeführt ist.

15

20

25

30

5

10

In JP 64-9803 wird ein Verfahren zur Herstellung eines plättchenförmigen Metalloxids mit dispergierten Feinpartikeln
eines zweiten Metalloxids mit höherer Brechzahl auf einem
endlosen Band beschrieben. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte, die als Lichtschutzfilter in der Kosmetik
verwendet werden, bestehen zum Beispiel aus einer Matrix aus
Siliciumdioxid, in der feine Partikel aus Titandioxid dispergiert sind. Dieses Produkt zeigt aber keine Interferenzfarben, weil die als Streuzentren wirkenden Titandioxidpartikel
nicht gleichmäßig auf einer glatten Fläche verteilt sind.

Aus JP 2-32 170 ist ein Pigment bekannt, das aus einem Basismaterial, zum Beispiel einem Titandioxid-Glimmerpigment, besteht, wobei auf eine erste Interferenzschicht aus Titandioxid kolloidale Metallpartikel (Silber) aufgesputtert sind.

10

15

20

25

30

Als Deckschicht ist dann wiederum Titandioxid als zweite Interferenzschicht aufgebracht. Dieses Pigment hat den Nachteil, daß kein Weiß erzeugt werden kann, da die Metallpartikel absorbieren und damit das Produkt dunkel färben. Außerdem ist die Herstellung sehr teuer, da vier verschiedene Schichten mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren aufgebracht werden müssen.

ž.

Ein Pigment mit ähnlichem Aufbau ist aus EP-A-0 484 108 bekannt. Auf ein Titandioxid-Glimmerpigment als Basismaterial wird Titan durch Sputtern aufgebracht. Ein Teil des Titans reduziert das Titandioxid des Basismaterials zu Suboxiden, die als lichtabsorbierende Bereiche auf der Pigmentoberfläche wirken. Die unverändert gebliebenen Titanpartikel verleihen dem Pigment metallischen Glanz.

Abgesehen von den hohen Herstellungskosten können nach diesem Verfahren nur dunkle Pigmente von geringer Transparenz hergestellt werden. Außerdem können keine Interferenzfarben erzeugt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, plättchenförmige Interferenzpigmente mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz bereitzustellen, die mit Hilfe eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens herstellbar sind.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst durch die Bereitstellung eines plättchenförmigen Pigmentes mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil

	•	

enthalten kann, wobei der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist.

Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann und die mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist, wobei

15

20

25

10

- ein Precursor des Matrixmaterials als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird,
- im verfestigten Film die Matrix durch eine chemische Reaktion aus dem Precursor entwickelt wird,
 - die entstandene Schicht anschließend vom Trägermedium getrennt und gewaschen wird und
 - die Partikel gegebenenfalls getrocknet, geglüht, gemahlen und klassiert werden, das

dadurch gekennzeichnet ist, daß der durch Trocknung verfestigte Film anschließend mit einer Säure behandelt wird und die erhaltenen Filmpartikel mit einer oder mehreren reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt

30 werden.

Zweckmäßige Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in Formulierungen wie Lacken, Druckfarben, Kosmetika oder Kunststoffen oder als Korrosionsschutzmittel.

Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf einer plättchenförmigen, transparenten Matrix, die durch Netzwerkbildner 10 bzw. Netzwerkwandler, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Boroxid oder Phosphoroxid, Natriumoxid, Lithiumoxid, Kaliumoxid oder Kalziumoxid modifiziert sein kann. Die Matrix kann z.B. aus Siliziumdioxid, Silikaten, Boroxid, Boraten, Aluminiumoxid, Aluminaten oder anderen transparenten, stabilen und zur 15 Aufnahme von löslichen oder unlöslichen Farbmitteln befähigten Materialien bestehen. Die plättchenförmigen Matrixpartikel haben typischerweise eine Dicke zwischen 0,05 und 5 μm und insbesondere zwischen 0,2 und 2,0 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicher-20 weise zwischen 1 und 250 µm und insbesondere zwischen 2 und 100 µm.

Als Ausgangsmaterial (Precursor) für die Herstellung der Matrix werden Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Aluminium, Silicium, Kalium oder Natrium mit beispielsweise Boraten, Aluminaten, Poly- bzw. Metaphosphaten, Silikaten oder Gemischen derselben eingesetzt. Ein bevorzugter Precursor ist Wasserglas.

25

In die Matrix sind als unlösliche Farbmittel Pigmentpartikel, deren Abmessungen deutlich kl iner sind als die der Matrix, im allgemeinen dreidimensional regellos eingelagert. Es handelt sich um sphärische oder dreidimensional unregelmäßig geformte Partikel mit einer maximalen Ausdehnung von weniger als 3 um und insbesondere von weniger als 1 um, wobei noch kleinere Pigmente vielfach bevorzugt sind. Agglomerate von käuflichen Pigmenten, die eine zu große Ausdehnung haben können, werden vorzugsweise in einer Kugelmühle, in einer Sandmühle oder in einer ähnlichen Vorrichtung zerkleinert. Es können jedoch auch manchmal größere Pigmentpartikel verwendet werden, wobei jedoch die mittlere Größe der Pigmentpartikel in jedem Fall kleiner sein sollte als die mittlere Dicke der Matrix, um die Ausbildung glatter, dünner, glanzerzeugender Schichten zu ermöglichen. Der Begriff Pigmentpartikel ist hier weit zu verstehen und umfaßt Weiß-, Schwarz-, Buntsowie Leuchtpigmente.

Geeignete anorganische Pigmentpartikel sind z.B. Weißpigmente wie z.B. Titandioxid, Bariumsulfat oder Zinkoxid, Schwarzpigmente wie z.B. Magnetit oder Pigmentruß und auch Buntpigmente wie z.B. Eisen- oder Chromoxid, Mischphasenoxide wie z.B. (Ti, Cr, Sb)O₂, CoAl₂O₄ (Thenards Blau), ZnAl₂O₄ (Rinmans Grün) (Fe, Cr)₂O₃, weiter Sulfide wie z.B. CdS und andere anorganische Buntpigmente. Geeignet sind auch anorganische Leuchtpigmente wie z.B. fluoreszierendes silberdotiertes Zinkoxid, phosphoreszierendes kupferdotiertes Zinksulfid oder Ultramarinpigmente.

5

10

PCT/EP92/02351 WO 93/08237 - 10 -

> Geeignete organische Pigmente sind Azopigmente, Anthrchinon-Pigmente, Indigo- oder Thioindigo-Derivate, Diketo-Pyrrolo-Pyrrol-Pigmente, Perylen-Pigmente oder Phthalocyanin-Pigmente.

Ę

5

10

15

20

Die hier aufgezählten Pigmentpartikel sind ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt (s. z.B. H. Kittel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960, G. Benzig, Pigmente für Anstrichmittel, Expert Verlag 1988) und sie sind in der Regel auch kommerziell erhältlich. Dabei sind diese Pigmentpartikel jedoch nur beispielhaft zu verstehen, und sie sollen die Erfindung lediglich erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise zu begrenzen. Neben den explizit genannten Pigmentpartikeln kann eine Vielzahl weiterer Pigmentpartikel verwendet werden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, zur besseren Dispergierung der Pigmentpartikel in der Precursorlösung noch Netzmittel zuzusetzen, z.B. nichtionische und/oder ionische handelsübliche Typen. So sind z.B. Polyäthylen- und Polypropylenglykole gut geeignet. Weder der Typ noch die Menge des zugesetzten Netzmittels sind kritisch, aber im allgemeinen liegt der Anteil des Netzmittels maximal bei 2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion.

25

30

Die Matrix kann als zusätzlichen Bestandteil auch ein lösliches Farbmittel enthalten. Unter dem Begriff "lösliches Farbmittel" ist entweder ein farbgebendes Metalloxid oder ein löslicher organicher Farbstoff zu verstehen. Dieses lösliche Farbmittel kann entweder als alleiniger Bestandteil oder zusammen mit einem unlöslichen Farbmittel, das heißt mit einem Pigment, in der anorganischen Matrix enthalten sein.

WO 93/08237 - 11 - PCT/EP92/02351

Der lösliche organische Farbstoff ist beispielsweise ein in Lauge löslicher Hydroxyantrachinonfarbstoff oder ein saurer Azofarbstoff.

- Zur Verhinderung eines möglichen "Ausblutens" des löslichen Farbmittels aus der Matrix bei der Beschichtung mit einem Metalloxid, kann auf die Matrix zusätzlich eine SiO₂-Schicht aufgebracht werden.
- Das farbgebende Metalloxid ist beispielsweise Eisenoxid,
 Chromoxid oder Kobaltoxid. Generell sind für die Anfärbung
 der Matrix farbgebende Verbindungen der Metalle, Titan,
 Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer,
 vorzugsweise Verbindungen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Chrom
 geeignet. Sie werden als lösliche Verbindungen dem Precursor
 des Matrixmaterials zugesetzt.

Man erhält ein farbiges, transparentes Pigment mit einer Farbskala, ähnlich derjenigen von farbigem, transparentem

20 Glas. Durch Zusatz von Eisenverbindungen erhält man zum Beispiel rotbraune Farbtöne, durch Zusatz von Chromverbindungen grüne Farbtöne und durch Zusatz von Kobaltverbindungen blaue Farbtöne.

Das Pigment besitzt eine besonders hohe Transparenz, da infolge der glatten Oberfläche der Plättchen und des Fehlens von lichtstreuenden Partikeln in der Matrix praktisch kein Licht gestreut wird.

S

Der bereits durch die glatte Oberfläche vorhandene Glanz der Matrixpartikel wird durch das Aufbringen von reflektierenden Schichten beispielsweise aus Metalloxiden, verstärkt. Gleichzeitig werden damit Interferenzfarben erzeugt.

5

Durch die Kombination aus Glanzwirkung und Absorptionsfarbe lassen sich brilliante Farbeindrücke, beispielsweise für Autolackierungen oder für die Anfärbung von Kunststoffen, realisieren.

10

Die farbigen Matrixpartikel können auch ohne zusätzliche Beschichtung in verschiedenen Formulierungen eingesetzt werden.

Das lösliche oder unlösliche Farbmittel ist im unbeschichteten Substrat in einem Anteil von 0,01 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.% bis 30 Gew.% enthalten.

Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von Bariumsulfat zur

Matrix eine Glättung der Oberfläche der plättchenförmigen

Matrixpartikel erfolgt. Bei der nachfolgenden Beschichtung

mit Metallen oder Metalloxiden wird dadurch ein höherer Glanz

des Pigmentes erreicht.

Das Bariumsulfat mit einer Teilchengröße von 20 nm bis 500 nm, vorzugsweise 100 nm bis 300 nm, wird im Precursor des Matrixmaterials dispergiert. Es können handelsübliche Produkte, beispielsweise BF 10 der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. eingesetzt werden.

WO 93/08237 - 13 - PCT/EP92/02351

Der Anteil an Bariumsulfat in unbeschichtetem Substrat beträgt 1 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% bis 25 Gew.%.

Die plättchenförmigen Matrixpartikel, die ein unlösliches und/oder lösliches Farbmittel enthalten, sind mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten, reflektierenden Schicht aus Metall oder Metalloxiden belegt, welche zur Glanzerzeugung dienen.

10

15

20

25

30

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente, deren Matrix auf mindestens einer Seite mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht überzogen ist. Die Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht z.B. aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen. Die Metallschicht ist sehr glatt und reflektiert spiegelnd - je nach ihrer Dicke - einen größeren oder kleineren Teil des auffallenden Lichts. Das restliche Licht tritt in die Matrix ein und wird, wenn es sich um Absorptionspigmentpartikel handelt, teilweise absorbiert und teilweise an den eingelagerten Pigmentpartikeln gestreut und das restliche Licht durchgelassen. Wenn die erfindungsgemäßen Pigmente z.B. als Bestandteil einer Lackformulierung auf eine Oberfläche aufgebracht werden, ordnen sie sich aufgrund ihrer plättchenförmigen Struktur mehr oder weniger parallel zueinander in übereinanderliegenden Schichten an, und das durch höher liegende Pigmente hindurchtretende Licht wird an darunter liegende Pigmente - wie eben beschrieben - reflektiert, absorbiert, gestreut und durchgelassen. Der durch die beschriebene spezielle Ausgestaltung

WO 93/08237 - 14 - PCT/EP92/02351

der erfindungsgemäßen Pigmente hervorgerufene Gesamteffekt ist somit ein in einem weiten Bereich varierbarer, hoher Glanz in Kombination mit der Farbe der eingelagerten Pigmente und einem hohen Deckvermögen, welches auf die Reflexion an der Metalldeckschicht und der Streuung an den eingelagerten Pigmentpartikeln zurückzuführen ist. Die Pigmente können zur Verstärkung des Glanzes auch auf beiden Seiten mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht versehen sein, was besonders bevorzugt ist.

10

15

20

25

5

In einer anderen speziellen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Pigmente ist die mit Pigmentpartikeln versehene Matrix mit einer dünnen glatten Metalloxidschicht versehen, wobei der Brechungsindex der Metalloxidschicht größer ist als der Brechungsindex des Matrixmaterials. Geeignete Metalloxide sind z.B. Titandioxid, Zirkondioxid, Zinkdioxid, Eisenoxid und/oder weitere hochbrechende Metalloxide. Die Metalloxidschicht, deren Dicke typischerweise zwischen 20 und 250 nm beträgt, wirkt als Interferenz- bzw. als Glanzschicht und zusätzlich ggf. als Absorptionsschicht, wenn das Metalloxid gefärbt ist. Der Interferenz- bzw. Glanzeffekt kommt dadurch zustande, daß Licht an den Grenzflächen umgebendes Medium/ Metalloxidschicht und Metalloxidschicht/Matrixoberfläche teilweise spiegelnd reflektiert wird, wobei die reflektierten Strahlen miteinander interferieren und bei entsprechender Dicke der Metalloxidschichten Interferenzfarben erzeugen. Dabei handelt es sich wie schon bei den mit einer Metallschicht belegten Matrixpartikeln um einen Multiteilcheneffekt, da das von verschiedenen, parallel ausgerichteten

·		
·		

10

15

20

Teilchen reflektierte Licht zur Verstärkung der Interferenzfarbe beiträgt. Der nicht reflektierte Teil des Lichts tritt
wiederum in die Matrix ein und wird dort - wie beschrieben teilweise durchgelassen und teilweise gestreut. Man erhält
ein glänzendes und hochdeckendes Pigment, das eine blickwinkelabhängige Interferenzfarbe und die nicht blickwinkelabhängige Farbe der eingelagerten Absorptionspigmentpartikel
aufweist, wobei letztere ggf. durch die Absorptionsfarbe der
Metalloxidschicht modifiziert sein kann. Zur Verstärkung des
Effekts können auch hier beide Seiten des Pigments mit einer
Metalloxidschicht belegt sein, was besonders bevorzugt ist.

Pigmente mit einem derartigen "Farbflopp", blickwinkelunabhängige Körperfarbe und blickwinkelabhängige Interferenzfarbe, können beispielsweise in der Drucktechnik für kopiergeschützte Originale eingesetzt werden.

Wird Ruß als unlösliches Farbmittel in die Matrix eingearbeitet, dann bewirkt der schwarze Untergrund, daß das zum Beispiel mit Titandioxid beschichtete Matrixmaterial ein Pigment ergibt, bei welchem die Körperfarbe gleich der Interferenzfarbe ist. Auf diese Weise erhält man eine neue Art von Pigmenten.

- Die Beschichtung der plättchenförmigen Matrixpartikel, die ein unlösliches und/oder lösliches Farbmittel enthalten, erfolgt nach bekannten Verfahren gemäß DE 20 09 566, DE 23 13 331, DE 31 51 355 oder DE 32 21 045.
- Die Beschichtung von transparentem Matrixplättchen mit hochbrechenden Metalloxiden liefert besonders transparente, hochglänzende Pigmente.

10

15

Die Erfindung umfaßt außer den beiden beschriebenen speziellen Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Pigmente auch solche mit komplizierterem Aufbau. So können die Pigmente zur Erzielung besonderer Farbeffekte oder spezieller funktioneller Eigenschaften mit einer oder mehreren weiteren Metalloxidschichten bedeckt sein. Als Beispiel sei angeführt, daß die Pigmente zur Erhöhung der Stabilität in Emaillen und Glasuren mit einer zusätzlichen Deckschicht aus Zinn- oder Cerdioxid versehen sind wie dies in DE 35 35 818 beschrieben ist. Weiterhin kann eine zusätzliche Metalloxidschicht aus z.B. mit Antimonoxid dotiertem Zinnoxid (DE 38 42 330) oder anderen elektrisch leitfähigen Deckschichten den erfindungsgemäßen Pigmenten eine elektrische Leitfähigkeit verleihen. Ein spezieller optischer Effekt kann z.B. erzielt werden. wenn eine nicht gefärbte Metalloxidschicht mit einer gefärbten Metalloxidschicht kombiniert wird, wie dies z.B. in US 3,087,828 vorgeschlagen wird. Erfindungsgemäße Pigmente mit nicht mehr als 2 Metalloxidschichten sind bevorzugt.

Zum Schutz hydrolyseempfindlicher Metallschichten aus z.B. Al können z.B. polymere Schutzschichten etwa aus Polyethylen, Polyacrylaten oder anderen Materialien aufgebracht werden. Weiterhin können Metallschichten auch mit Metalloxidschichten zur Erzielung besonderer Effekte kombiniert werden; so kann etwa eine Schichtfolge Metall/Metalloxid/Metall auf der Matrixoberfläche wie eine besonders effektive Interferenzschicht wirken, wobei die Dicke der Metalloxidschicht die optische Wegdifferenz zwischen den an den Metallschichten reflektierten Strahlen und damit die Interferenzfarbe bestimmt.

		*	

Die Dicke der Deckschichten kann in einem weiten Bereich variieren. So liegt die Dicke von halbdurchlässigen Metallschichten typischerweise zwischen 5 und 25 nm, während die Dicke von Metalloxidschichten in der Regel zwischen 20 und 300 nm beträgt. Polymerschutzschichten sind in der Regel nicht dicker als 50 nm. Das Verhältnis aus der Dicke der Matrix zur Dicke der auf einer Seite des erfindungsgemäßen Pigmentes aufgebrachten Schichten liegt zwischen 0,01 und 500 und insbesondere zwischen 0,1 und 150.

10

15

20

25

30

5

Das Deckvermögen und - bei gefärbten Pigmentpartikeln - die beobachtungswinkelunabhängige Absorptionsfarbe der erfindungsgemäßen Pigmente kann in einem weiteren Bereich durch die Konzentration der eingelagerten Pigmentpartikel variiert werden. Der auf das Gewicht des unbeschichteten Substrates bezogene Gewichtsanteil der eingelagerten Pigmentpartikel liegt typischerweise zwischen 0,5 und 40 % und insbesondere zwischen 5 und 25 %. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente mit Weiß- oder Schwarzpigmenten, wobei hier insbesondere Titandioxid- bzw. Rußpartikel verwendet werden.

Die Farbe von Pigmenten, welche eingelagerte Rußpartikel enthalten, kann je nach der Konzentration der Rußpartikel z.B. von altweiß über hellgrau, metallfarbig, dunkelgrau bis hin zu schwarz reichen. Besonders interessant sind metallfarbige und insbesondere aluminiumfarbige Pigmente. Da diesen Pigmenten durch die nachfolgende Beschichtung mit dünnen transparenten Metalloxidschichten aus z.B. Titan-, Zirkonium-, Zinn- oder Zinkoxid Glanz verliehen wird, können sie plättchenförmige Metallpigmente z.B. in Wasserlackformulierungen ersetzen, wo Metallpigmente und insbesondere

10

20

25

30

Aluminiumpigmente wegen der Korrosionsprobleme (Wasserstoffentwicklung) nur mit Schutzschichten z.B. aus organischen
Polymeren eingesetzt werden können. Darüberhinaus kommt es
auch bei korrosionsgeschützten Metallpigmenten oftmals zu
Problemen, da die organische Schutzschicht mechanisch verletzt ("angeritzt") werden kann. Die erfindungsgemäßen,
metallfarbigen, glänzenden Pigmente, welche Ruß in eine
transparente Matrix eingelagert enthalten, sind chemisch und
mechanisch außerordentlich stabil und sie sind von hoher
Brillianz und von hohem ästhetischen Reiz. Sie sind daher
besonders als Ersatz metallischer Pigmente bei verschiedensten Anwendungen, insbesondere für auf Wasser basierende
Formulierungen, geeignet.

Bevorzugt sind weiter auch erfindungsgemäße Pigmente mit einem oder mehreren organischen oder anorganischen und insbesondere anorganischen Pigmenten; besonders bevorzugt verwendet werden Ruß, Titandioxid, Eisenoxide, Chromoxide, Cobaltoxid und farbige Spinelle wie z.B. Kobaltaluminiumoxid.

Ein besonders hoher Glanz wird in der Regel bei Verwendung von Metallschichten erhalten, aber auch mit Metalloxidschichten können ästhetisch eindrucksvolle Glanzeffekte erzielt werden. Auch im Hinblick auf den erzielbaren Glanz können die erfindungsgemäßen Pigmente somit in einem weiten Bereich im Hinblick auf die jeweilige Anwendung optimiert werden.

Der ästhetische Gesamteindruck der erfindungsgemäßen Pigmente kann ggf. durch einen Interferenzeffekt unterstrichen und abgerundet werden, wie dies oben beschrieben worden ist. Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten handelt es sich somit um optische Systeme mit einer hervorragenden Kombination optischer Eigenschaften, deren relative Ausprägung zudem im Hin-

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

5

10

15

20

_ 25

30

4

blick auf die jeweilige Anwendung in einem weiten Bereich variiert und optimiert werden kann. Dabei kann diese Optimierung von einem Fachmann auf der Basis der vorliegenden Beschreibung routinemäßig durchgeführt werden, ohne daß es einer erfinderischen Tätigkeit bedürfte.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente erfolgt in einem kontinuierlichen Verfahren mit Hilfe eines endlosen Bandes, beispielsweise in einem kontinuierlichen Bandverfahren oder in einem kontinuierlichen Trommelverfahren.

Zunächst soll an Hand der schematischen Skizze in Fig. 1 das Bandverfahren erläutert werden. Das endlose Band 1, welches über ein Rollensystem 2 geführt wird, durchläuft eine Aufgabestrecke, wo es mit einem dünnen Film des Precursors belegt wird. Das Auftragen des Precursors zusammen mit dem Farbmittel erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise über ein Walzensystem 3 oder eine Düse 4. Diese Düse kann als Einstoff- oder Mehrstoffdüse ausgestaltet sein. Zusätzlich kann zur Einstellung der Schichtdicke des aufgetragenen Films eine variable Blende 5 oder eine Luftbürste, bei der ein scharfer Luftstrahl durch eine Schlitzdüse geblasen wird, angeordnet sein. Eine Beschichtung des Bandes durch Rakeln (doctor blade) oder Tauchen (dip coating) ist ebenfalls möglich.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination von einseitiger oder beidseitiger Tauchbeschichtung des Bandes mit darauffolgender Nivellierung der aufgetragenen Schicht mit Hilfe einer Luftbürste erwiesen.

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

Das Farbmittel wird entweder vor dem Auftragen auf das Band im Precursor dispergiert oder gelöst, oder die Komponenten werden über mehrere Düsen getrennt auf das Band aufgetragen. Die Dispergierung der Pigmentpartikel im Precursor erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Ultraschallbad. Die Dispergierung mit Hilfe einer Perlmühle hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Das beschichtete Band wird anschließend durch eine Trockenstrecke geführt, die aus einem oder mehreren Abschnitten bestehen kann. Eine bevorzugte Ausgestaltung der Trockenzone besteht aus einer Vortrocknungseinrichtung 6, in der der Film mit heißer Luft von 80-150 °C beaufschlagt wird, und einer nachfolgenden IR-Trocknungseinrichtung 7. Daneben sind aber auch weitere Ausgestaltungen der Trockenzone möglich. Die Gesamtheizleistung der Trockenzone ist u.a. abhängig von der Vorlaufgeschwindigkeit des Bandes und beträgt zwischen 0,5 und 10 kW pro m Bandbreite. Die Vorlaufgeschwindigkeit des Bandes liegt zwischen 1 und 1000 m/min und insbesondere zwischen 100 und 500 m/min, wobei aber auch größere Abweichungen von diesen Werten möglich sind. Der Fachmann kann die Heizleistung der Trockenzone und die Vorlaufgeschwindigkeit des Transportbandes ohne weiteres aneinander anpassen.

Die Verwendung von Wasserglas als Precursor erfordert ein Säurebad 8, in dem der auf das Band aufgetragene Alkalisilikatfilm zu Siliziumdioxid umgesetzt wird. Im Waschbehälter 9 werden anschließend die Alkaliionen aus der Matrix herausgewaschen.

30

5

10

15

	•			

20

Die Säurebehandlung erfolgt entweder durch Hindurchführen des Bandes durch einen mit Säure gefüllten Behälter oder durch Begasen des aufgetragenen Films mit Chlorwasserstoff.

Die Konzentration der Säure wird auf 1 % bis 20 %, vorzugsweise auf 5 % bis 15 % eingestellt. Als Säuren können verwendet werden: Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Titantetrachloridlösung, Eisenchloridlösung, Zinnchloridlösung sowie organische Säuren, wie zum Beispiel Essigsäure.

Die Bedingungen im Säurebad müssen so gewählt werden, daß im wesentlichen nur die Alkali-Ionen herausdiffundieren, während die zugesetzten anderen Kationen zurückbleiben. Da Alkali-Ionen sehr hohe Diffusionskoeffizienten für die im Sauren erfolgende Herausdiffusion aus der SiO₂-Matrix aufweisen, kann ein selektives Herauslösen der Alkali-Ionen im allgemeinen erfolgen, indem die Verweilzeit des Films im Säurebad kurz gewählt wird oder indem eine schwache Säure wie z.B. Phosphorsäure benutzt wird.

Die gebildete Schicht wird anschließend durch eine Vorrichtung vom Band abgetrennt. Die Abtrennung kann entweder mechanisch durch Schaben oder Bürsten oder berührungslos durch Auflösen einer "release layer" oder durch Ultraschall erfolgen. Als vorteilhaft hat sich die Abtrennung mit einem Flüssigkeits- oder Gasstrahl 10 erwiesen. Besonders materialschonend ist die Ablösung des Films im feuchten Zustand, weil dieser dann weniger auf dem Band haftet und das feuchte

Material das Band beim Ablösen weniger verkratzt.

10

Sollen die Matrixplättchen mit Metalloxidschichten belegt werden, wird dem Bandverfahren eine naßchemische Reaktionsschicht nachgeschaltet, bei dem das plättchenförmige Matrixmaterial in Wasser suspendiert wird und durch Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide oder Metallhyroxide geeigneten pH-Wert mit einer glatten Metalloxid bzw. -hydroxiddeckschicht überzogen werden. Es können auch Mischoxid- bzw. Hydroxidschichten und auch mehrere Deckschichten nacheinander abgeschieden werden. Dieser nachfolgende naßchemische Reaktionsschritt ist an sich bekannt und beschrieben in DE 19 59 988, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 355, DE 32 11 602 und DE 32 35 017.

15

30

Für eine bessere Haftung der Metalloxidschicht auf der Matrix ist es zweckmäßig, die Matrix zuerst mit einer Zinndioxidschicht zu belegen.

20 Sollen Pigmente mit einer Metalldeckschicht hergestellt werden, wird das Band mit dem getrockneten Film durch eine PVD-Zone geführt.

Die Beschichtung mit Metallen, beispielsweise mit Silber,

Kupfer oder Gold, kann aber auch in einem naßchemischen

Verfahren erfolgen.

Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Bandverfahrens wird das Band in diesem Falle vorzugsweise durch hintereinander geschaltete Vakuumkammern geführt, welche differentiell

		·	

evakuiert werden. Die Metallabscheidung erfolgt dann in der Regel durch Aufdampfen, Aufsputtern oder Plasmapolymerisation in der innersten Kammer, welche das beste Vakuum aufweist.

5 Kontinuierliche Bandverfahren sind bekannt aus US 3 138 475 oder EP 0,240,952.

Anstelle der beschriebenen Anordnung können auch andere Vorrichtungen verwendet werden. So kann z.B. eine quasi-kontinuierliche Prozeßführung mit einer Anordnung realisiert werden, die sich an die in US 3,767,443, Fig. II widergegebene Vorrichtung anlehnt. Dabei ist ein sehr langes Trägerband auf eine Trommel aufgewickelt (Position 12 der Fig. II aus US 3,767,443); das Band wird dann über eine Belegungsstrecke abgewickelt, in der zunächst eine Release-layer und dann der Wasserglasfilm aufgebracht wird, der anschließend getrocknet und ggf. mit einer Mineralsäure umgesetzt wird. Dann wird das belegte Trägerband auf eine Speichertrommel (Position 15 der Fig. II) aufgewickelt. Nach Abwicklung des gesamten Trägerbandes wird die Speichertrommel in ein Bad gelegt, in dem sich die Release-layer auflöst, wobei sich der getrocknete Matrixfilm von dem Trägerband abtrennt. Im allgemeinen wird der belegte Trägerfilm vor dem Aufwickeln auf die Speichertrommel nicht mit einer Mineralsäure behandelt, da der erhaltene SiO₂-Film sich dabei bereits teilweise von dem Trägerband lösen kann. Nach der Auflösung der Release-layer liegen Matrixplättchen vor, die abgetrennt und mit einer Mineralsäure behandelt werden.

10

15

20

<i>:</i>			

5

10

15

20

Die beschriebene Trommelanordnung kann auch für eine quasikontinuierliche Prozeßführung benutzt werden. Dazu wird das Trägerband in einem ersten Schritt mit dem Precursor belegt, der dann getrocknet wird. Nach vollständiger Aufwicklung des mit dem getrockneten Matrixfilm belegten Trägerbands auf die Speichertrommel wird der Precursorbehälter gegen ein Mineralsäurebad ausgetauscht; das belegte Trägerband wird dann durch das Mineralbad abgewickelt, wobei sich die Laufrichtung des Trägerbandes ändert und die Vorrats- und Speicherrollen vertauscht sind. Das Trägerband ist nach Passieren des Säurebads und ggf. einer Abstreifvorrichtung von dem Matrixfilm befreit, und ein neuer Zyklus kann beginnen. Dieses modifizierte Trommelverfahren ist eine Variante des in Fig. 1 gezeigten kontinuierlichen Bandverfahrens und hat gegenüber diesem häufig den Vorteil, daß die entsprechende Anordnung kompakter gebaut werden kann; nachteilig ist der nach der vollständigen Abwicklung des Bandes erforderliche Wechsel von Wasserglas- und Säurebehälter.

Die hier beschriebenen Anordnungen sind beispielhaft zu verstehen und sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Allgemein sind kontinuierliche Prozeßführungen quasi-kontinuierlichen oder gar diskontinuierlichen Prozeßführungen gegenüber bevorzugt.

25

Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von Bändern, welche auf thermisch stabilen Kunststoffen basieren, vielfach vorteilhaft ist. Die Erweichungstemperatur des Kunststoffs sollte vorzugsweise nicht kleiner als 150 °C und insbesondere

nicht kleiner als 180 °C sein, um ausreichend hohe Trocknungstemperaturen zu gewährleisten. Weiterhin sollte das
Kunststoffmaterial chemisch weitgehend inert sein und insbesondere von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen werden. Geeignete Bandmaterialien sind z.B. Polyethylenterephthalat, andere Polyester und Polyacrylate, wobei diese
Aufzählung nur zur Erläuterung dient und die Erfindung nicht
beschränken soll.

Die Kunststoffbänder weisen typischerweise eine Dicke von einigen 10 µm bis zu einigen mm auf, wobei i.a. Dicken zwischen 0,1 und 2 mm besonders bevorzugt sind. In Extremfällen können aber auch dickere Kunststoffbänder verwendet werden.

Die Breite und Länge der Kunststoffbänder ist i.a. weniger kritisch und kann im Hinblick auf die jeweiligen Anforderungen optimiert werden.

Derartige Kunststoffbänder weisen in der Regel ohnehin eine glatte Oberfläche auf.

20

25

Es können aber auch dünne Metallbänder aus z.B. säureresistentem, beschichteten Edelstahl oder anderen gegenüber verdünnten Mineralsäuren inerten Metallen verwendet werden, wobei die geometrischen Abmessungen dieser Bänder im wesentlichen denen von Kunststoffbändern entsprechen. Die Metallbänder weisen eine hohe Flexibilität und Stabilität auf und können zur Erhöhung der Oberflächengüte nach herkömmlichen Verfahren poliert werden.

	·	

15

20

25

Auf das als Trägermedium verwendete Band kann ggf. zunächst eine Release-layer aufgebracht werden, um die Ablösung des Matrixfilms zu erleichtern; in quasi-kontinuierlichen Prozessen ist die Aufbringung einer Release-layer ggf.

5 unumgänglich.

Als Release-layer kann z.B. eine dünne Schicht eines wasserlöslichen Polymers wie z.B. Polyvinylalkohol PVA dienen, die sich in dem Säurebad auflöst und dadurch zu einer vollständigen Abtrennng des Matrixfilms führt. In US 3 138 475 werden als Materialien für die Release-layer Silikonlacke und Stoffe wie z.B. Hartwachse, die sich beim Erhitzen ohne Rußbildung verflüchtigen oder zersetzen, vorgeschlagen. Die Verwendung einer Release-layer auch bei kontinuierlichen Prozessen hat den Vorteil, daß ggf. auf eine Abstreifvorrichtung verzichtet werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente kann auch mit Hilfe eines kontinuierlichen Trommelverfahrens erfolgen, das nachfolgend an Hand der schematischen Skizze in Figur 2 erläutert werden soll.

An einer rotierenden Trommel (1) sind in bestimmten Abschnitten die Vorrichtungen für die einzelnen Verfahrensstufen angeordent, wie sie bereits für ein endloses Band beschrieben wurden. Ein Precursor wird als dünner Film auf die säurebeständige Oberfläche aufgetragen. Das Auftragen erfolgt bevorzugt über ein Walzensystem 2, es kann aber auch durch eine Sprühvorrichtung 3 erfolgen. Die Trommel durchläuft dann

WO 93/08237 - 27 - PCT/EP92/02351

eine Zone, die als Trockenzone oder Reaktionszone ausgelegt ist. Der flüssige Film wird hier verfestigt, indem er entweder über eine Vorrichtung 4 mit Strahlung beaufschlagt und/oder über eine Sprühvorrichtung 5 mit Reagenzien, zum Beispiel mit Säure, versetzt wird.

Die Verfestigung des Films kann durch Infrarotstrahlen, durch Mikrowellen, durch Heißluft oder durch Beheizen der Trommel von innen erfolgen.

10

15

20

5

Die erhaltene Schicht wird von der Trommeloberfläche durch eine Abtrennvorrichtung 6 abgetrennt. Das Abtrennen kann mit Hilfe einer Luftdüse, eines sogenannten Luftmessers, durch einen Wasserstrahl oder eine mechanische Vorrichtung erfolgen. Das erhaltene plättchenförmige Material wird dann, wie bereits beschrieben, weiterverarbeitet.

Als Precursor für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente wird vorzugsweise kommerziell erhältliches Wasserglas verwendet; so ist von E. Merck, Darmstadt unter der Bezeichnung Natronwasserglas reinst (Bestell-Nr. 5621) ein 35%iges Na-Wasserglas erhältlich, wobei es sich um auf die Masse des Wasserglases bezogene Massenprozente handelt.

Daneben können auch K- oder Ammonium-Wasserglas bzw. deren Mischungen verwendet werden. Das kommerziell erhältliche Wasserglas wird je nach seiner Konzentration vorzugsweise mit Wasser verdünnt, bis eine etwa 5-25% und insbesondere 10-20% wäßrige Lösung vorliegt.

•		

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

5

10

15

20

25

30

Durch Zusätze können die Eigenschaften der Wasserglaslösung und der Matrix modifiziert werden. So bewirkt z.B. in Zusatz von Na-Aluminatlösung (Si: Al-Verhältnis etwa 100:1) eine Änderung der Eigenschaften der Matrixteilchen, was zu einer besseren Verarbeitbarkeit führen kann. Besonders bevorzugte Zusätze sind Aluminat, Borat und/oder Phosphat.

Daneben können der Wasserglaslösung auch weitere Additive, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen oder Viskositätserhöher zugesetzt werden.

Die Dicke des auf das Trägerband aufgebrachten Wasserglasfilms wird bei konstanter Bandgeschwindigkeit gegebenenfalls durch die variable Blende reguliert. Das Band wird in dem Blendenbereich durch geeignet angeordnete Rollen sehr planar gehalten, d.h. es wird jedes "Durchhängen" vermieden. Die Blende ist am unteren Ende vorzugsweise schneidenförmig ausgebildet; die Blendenkante wird sehr präzise justiert, wobei der Abstand zwischen Blendenunterkante und Bandoberfläche typischerweise zwischen etwa 1 und 20 µm beträgt. Der Abstand kann typischerweise auf eine Genauigkeit von etwa ± 1 μm oder weniger eingestellt werden. Da sich bei einer Wasserglaskonzentration von etwa 15 % die Dicke der nach dem Glühen erhaltenen SiO₂-Partikel etwa auf 1/10 der Dicke des ursprünglichen Wasserglasfilms vermindert hat, bedeutet dies, daß die Schichtdickentoleranz der SiO_2 -Partikel etwa \pm 0,1 μm beträgt; beträgt die Schichtdicke der SiO2-Partikel 0,5 μm oder mehr, sind dies 20 % oder weniger, was i.a. als ausreichend betrachtet werden kann. Bei in der Praxis sehr

10

15

20

25

30

gebräuchlichen Schichtdicken von etwa 1 µm od r mehr beträgt die Schichtdickentoleranz 10 % oder weniger. Sollen sehr dünne Plättchen mit einer Dicke von z.B. weniger als 0,5 µm mit einer Schichtdickentoleranz von etwa 10 % erhalten werden, können hierzu stärker verdünnte Wasserglaslösungen verwendet werden.

Durch die Wahl der Konzentration der Wasserglaslösung und der Trocknungsbedingungen kann die Schichtdicke und die Schichtdickentoleranz der erfindungsgemäßen Substrate gezielt beeinflußt werden, und es können auch sehr dünne Teilchen mit einer Schichtdickentoleranz (= Standardabweichung der Schichtdicke) von etwa 10 % erhalten werden. Plättchenförmige Siliciumsubstrate mit einer derart wohldefinierten Schichtdickenverteilung sind im Stand der Technik nicht beschrieben und mit den bekannten Herstellungsverfahren auch nicht zugänglich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten plättchenförmigen Pigmente zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Oberflächengüte und eine sehr gleichmäßige Dicke aus. Die als Dickentoleranz bezeichnete Standardabweichung ist nicht größer als 10 %. Durch die planparallele Oberfläche und die enge Dickentoleranz der Matrixplättchen wird eine sehr große Farbreinheit und sehr hohe Farbstärke erreicht. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften, z.B. ihres Deckvermögens, können sie im Hinblick auf die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden, da das Deckvermögen von der Anzahl der Pigmentpartikel in der Matrix abhängt. Je mehr Pigmentpartikel in der Matrix suspendiert werden, um so größer ist das Deckvermögen.

Die Farbe von Pigmenten, welche eingelagerte Rußpartikel enthalten, kann je nach der Konzentration der Rußpartikel z.B. von altweiß über hellgrau, metallfarbig, dunkelgrau bis hin zu schwarz reichen. Besonders interessant sind metallfarbige und insbesondere aluminiumfarbige Pigmente.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente haben ein sehr breites Anwendungsspektrum.

Sie können in Formulierungen wie Lacken, Kosmetika oder Kunststoffen verwendet werden. Die Pigmente können einen hohen Formfaktor (aspect ratio) aufweisen. Sie können daher Lacken oder Kunststoffen als Diffusionsbarriere, z.b. speziell als Korrosionsschutzmittel (Diffusionsbarriere für Sauerstoff) zugesetzt werden.

Die komplette Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeidungen, Patente und Veröffentlichungen sowie der korrespondierenden Anmeldungen DE P 4134600 (18.10.1991), DE P 4138376 (22.11.1991), DE P 4212119 (10.04.1992), DE P 4215276 (09.05.1992) sind durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

10

15

20

Beispiel 1

Ein umlaufendes Band aus Polyethylenterephthalat (Melinex O; Hersteller ICI; Breite: 12,5 cm; Geschwindigkeit: 10 m/min) wird durch Walzenbeschichtung im Gegenlauf (revers roll coating) mit einem Wasserglasfilm von etwa 10 µm Dicke belegt. Die Wasserglaslösung wird durch Verdünnen von handelsüblichem Wasserglas (Natronwasserglas reinst, Hersteller: E. Merck) mit Wasser im Verhältnis 1 zu 2,5 hergestellt, wobei noch 0,2 Gew.% eines Tensides (Pricol extra, Hersteller: Henkel) zugemischt werden. Die verdünnte Wasserglaslösung hat einen Siliziumdioxidgehalt von 7,7 %. Der Wasserglasfilm wird in einer Trocknungsstrecke durch Beaufschlagung mit Infrarotstrahlung und Heißluft getrocknet. Anschließend durchläuft das Band ein Säurebad mit 10%iger Salzsäure und nachfolgend ein Wasserbad. Beim Verlassen des Wasserbades wird der gelartige Siliziumdioxidfilm durch einen Wasserstrahl abgelöst und in das Wasserbad gespült. Die plättchenförmigen Bruchstücke werden in einer Filterschleuder filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bis sich ein pH-Wert von 5 bis 6 einstellt. Der Filterkuchen wird in einer Labormühle (Rotor GT 800, Hersteller: Rotor) in wäßriger Suspension bei Stufe 5 zerkleinert.

Die erhaltenen SiO₂-Plättchen haben einen Durchmesser von 20 bis 100 μm und eine durchschnittliche Dicke von 500 nm.

	. •	
•		

15

Beispiel 2

6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel)
werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung
wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck)
eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer AluminatStammlösung gegeben, die durch Lösen von 32 g Natriumaluminat
in 500 ml vollentsalztem Wasser hergestellt wird.

Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

Man erhält eine plättchenförmige SiO_2 -Matrix mit Aluminium als Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen auf Silizium.

Beispiel 3

6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel)
20 werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung
wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck)
eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer BoratStammlösung gegeben, die durch Lösen von 21 g Borsäure (Hersteller: E. Merck) in 300 ml vollentsalztem Wasser und Einsteller: E. Merck) in 300 ml vollentsalztem Wasser und Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Natronlauge auf einen
Wert von 12 hergestellt wird.

Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

Man erhält eine plättchenförmige SiO₂-Matrix mit Bor als

Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen auf Silizium.

Beispiel 4

6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel) werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer Phosphat-Stammlösung gegeben, die durch Lösen von 24 g Na₂HPO₄ x 12 H₂O (Hersteller: E. Merck) in 300 ml vollentsalztem Wasser und Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Natronlauge auf einen Wert von 12 hergestellt wird.

Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

Man erhält eine plättchenförmige SiO_2 -Matrix mit Phosphor als Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen auf Silizium.

		·	

5

10

Beispiel 5

100 g SiO₂-Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und pH 1,8 eine SnCl₄-Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl₄ werden mit 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine TiCl₄-Lösung (TiCl₄-Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalten.

Nach Zugabe von etwa 110 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, silberfarbenes Interferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem silberfarbenen Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iriodin 130, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

25

_		
·		
·		
·		
·	,	
·		
·		
	,	
·		
·		

10

20

30

Beispi 1 6

100 g SiO₂-Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und pH 1,8 eine SnCl₄-Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl₄ werden mit 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine TiCl₄-Lösung (TiCl₄-Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalten.

Nach Zugabe von etwa 220 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, goldgelbes Inteferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem goldgelben Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iriodin 207, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

25 **Beispiel 7**

100 g SiO₂-Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und pH 1,8 eine SnCl₄-Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl₄ werden mit 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer

•			

WO 93/08237 PCT/EP92/02351 - 36 -

Produkte durch Sedimentation beseitigt werden.

Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine TiCl_4 -Lösung (TiCl_4 -Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalt ten. Gegebenenfalls müssen durch Nebenhydrolyse entstehende

Nach Zugabe von etwa 570 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, rotes Interferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem roten Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iriodin 215, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 8

20

25

30

5

10

100 g SiO₂-Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wird bei 75 °C und pH 4,0 eine FeCl₃-Lösung (FeCl₃-Gehalt: 5,4 %) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min zugetropft. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.

Nach Zugabe von etwa 1200 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

•			

Man erhält ein leuchtend bronzefarbenes Effektpigment mit ausgezeichnetem Glanz und hoher Brillanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem bronzefarbenen Effektpigment auf Basis von Glimmer (Iriodin 530, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 9

5

- 10 100 g SiO₂-Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wird bei 75 °C und pH 4,0 eine Eisenchlorid-Lösung (FeCl₃-Gehalt: 5,4 %) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min zugetropft. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.
- Gegebenenfalls müssen durch Nebenhydrolyse entstehende Produkte durch Sedimentation beseitigt werden.

Nach Zugabe von etwa 1375 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, rotes Effektpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem weinroten Effektpigment auf Basis von Glimmer (Iriodin 534, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

WO 93/08237 PCT/EP92/02351

Beispiel 10

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung werden außer 0,2 Gew. * eines Tensides (Pricol extra, Hersteller: Henkel) zusätzlich 0,2 Gew. * Methylenblau (Hersteller: E. Merck) zugegeben. Das Gemisch wird wie im Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 Minuten bei 110 °C getrocknet.

10

5

Man erhält blaue, glänzende SiO_2 -Plättchen mit hoher Transparenz.

Beispiel 11

15

20

25

30

200 g der gemäß Beispiel 7 erhaltenen blauen SiO₂-Plättchen werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert, die Suspension auf 60 °C erwärmt und mit 2 n Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Unter starkem Rühren und Konstanthalten der Temperatur werden 250 ml Natronwasserglaslösung mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min zudosiert. Die Natronwasserglaslösung wird hergestellt, indem 26 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) mit 224 ml vollentsalztem Wasser verdünnt werden. Durch kontrollierte Zugabe von verdünnter Salzsäure wird bei pH-Wert bei 9 gehalten.

Nach der Beschichtung mit SiO₂ wird das Produkt direkt mit einer reflektierenden Metalloxid-Interferenzschicht nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100, Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, weiterbeschichtet.

10

20

25

Beispiel 12

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wäßrige Lösung von Zitronensäure (Hersteller: E. Merck) und CrCl₃ × 6 H₂O (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 7 % Zitronensäure und 3 % CrCl₃ × 6 H₂O in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, olivgrüne Plättchen mit hoher Transparenz.

15 Beispiel 13

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wäßrige Lösung von Natriummethylendiamintetraacetat (Hersteller: E. Merck) und CoCl₂ × 6 H₂O (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 8 % Natriummethylendiamintetraacetat und 3 % CoCl₂ × 6 H₂O in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, lilafarbene Plättchen mit hoher Transparenz.

10

20

Beispiel 14

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wäßrige Lösung von Weinsäure (Hersteller: E. Merck) und FeCl₃ × 6 H₂O (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 6 % Weinsäure und 8 % FeCl₃ × 6 H₂O in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, bräunlich-gelbe Plättchen mit hoher Transparenz.

15 Beispiel 15

In einer Perlmühle (Dispermat CV; Hersteller: VMA-Getzmann)
werden 500 ml einer 3%igen Dispersion von Titandioxid-Partikeln (R506; Hersteller: Sachtleben Chemie; durchschnittliche
Teilchengröße: 440 nm) in einer Wasserglaslösung (Natronwasserglas reinst; Hersteller: E. Merck; Verdünnungsverhältnis mit Wasser 1:2,5) hergestellt. Zur besseren Dispergierbarkeit werden 0,5 Gew.%, bezogen auf Titandioxid eines
Stabilisators (HYDROPALAT® 884, Hersteller: Henkel) sowie zur
besseren Benetzbarkeit des endlosen Bandes 1 Gew.%, bezogen
auf die fertige Dispersion eines Benetzhilfsmittels
(HYDROPALAT® 875, Hersteller: Henkel) zugesetzt.

				•
	·			
		·		

Die Dispersion wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band als dünner Film aufgebracht und das Band durch eine Trocknungsstrecke geführt, wo der Film durch Infrarotstrahlen und Heißluft getrocknet wird. Anschließend wird das Band durch ein Säurebad und ein Wasserbad geführt. Beim Verlassen des Wasserbades wird der gelartige Film durch einen Wasserstrahl vom Band abgelöst und in das Wasserbad gespült. Die abgelösten Bruchstücke des Film werden wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.

10

5

100 g der aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden in 2,5 l vollentsalztem Wasser suspendiert und nach dem in US 4 086 100, Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit Titandioxid in der Rutilform belegt.

15

Man erhält ein hochdeckendes, weißes Pigment mit einem silbernen Glanz.

Beispiel 16

20

30

- 12,3 g DPP-Rot (Hersteller: Ciba Geigy), Teilchengröße: 50 nm,
- 1,2 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
- 50 g vollentsalztes Wasser und
- 25 200 g Zirkonperlen (1-2,5 mm)

werden für 90 min bei 2000 U/min gemahlen. Anschließend werden die Perlen gesiebt und die erhaltene Suspension mit 800 ml vollentsalztem Wasser sowie 300 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) verrührt. Das Gemisch wird.

wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden bei 110 °C für eine Stunde getrocknet. Man erhält ein glänzendes, rotes Pigment.

5

Beispiel 17

50 g der in Beispiel 16 erhaltenen Plättchen werden in 1 l
Wasser suspendiert. Zunächst wird unter kräftigem Rühren bei
75 °C und pH 1,8 eine SnCl₄-Lösung (Herstellung: 5,8 g
SnCl₄ · 5 H₂O in 7 ml konzentrierter Salzsäure sowie 75 ml
Wasser gelöst) mit einer Rate von 0,6 ml/min zudosiert.
Anschließend wird die Temperatur auf 90 °C erhöht und der pH
auf 1,5 abgesenkt. Während der Zugabe von TiCl₄-Lösung
(TiCl₄-Gehalt = 380 g/l) mit 0,6 ml/min wird der pH jeweils
durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.

Nach Zugabe von etwa 100 ml TiCl₄-Lösung erhält man eine silberfarbene Interferenz, nach 195 ml eine rote, nach 275 ml eine blaue und nach 300 ml eine grüne.

Die Produkte werden filtriert, gewaschen und getrocknet.

Die verschiedenen Interferenzfarbpigmente zeigen blickwinkelunabhängig die rote Körperfarbe des Substrates und blickwinkelabhängig die Interferenzfarbe durch die TiO₂-Beschichtung,
d.h. einen Farbflopp-Effekt.

30

25

Koloristische Meßwerte zum Farbflopp-Pigment

Die angegebenen Meßwerte sind CIE-L*A*B* Werte einer 1,7 % Lackkarte auf schwarzem Untergrund. Die Meßgeometgrie betrug: die Interferenzfarbe 70° (Beleuchten) / 95° (Messen) [Glanz], die Körperfarbe 45° (Beleuchten) / 90° (Messen).

	Interferenz- farbe		A*	B*			A*	B≭
10	silber	70°/95°	2,8	-1,9		45°/90°	14,7	0,8
		Glanz		silber	nach	Körperfarbe	ro	ot
	rot	70°/95°	25,3	6,4		45°/90°	21,2	8,1
		Glanz	1	rot	nach	Körperfarbe	ro	ot.
	blau	70°/95°	-12,7	-11,5		45°/90°	6,4	-3,3
		Glanz	Ŀ	lau	nach	Körperfarbe	ro	t
15	grün	70°/95°	-13,0	13,9		45°/90°	6,4	3,1
		Glanz	g	rün	nach	Körperfarbe	FO	t .

Die erhaltenen Farborte sind in Fig. 3 dargestellt.

20 Beispiel 18

25

30

82,2 g DERUSSOL C (Rußdispersion w = 21 %, Hersteller:
Degussa) werden mit 300 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) und 680 ml vollentsalztem Wasser verrührt.
Anschließend werden 2,1 g Pricol (Hersteller: Henkel) als
Benetzhilfsmittel in der Suspension aufgelöst. Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Titandioxid nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren beschichtet.

			•	

Die beschichteten Plättchen werden bei 800 °C unter Schutzgas geglüht und in bekannter Weise aufgearbeitet. Man erhält in Abhängigkeit von der Dicke der TiO₂-Interferenzschicht verschiedenfarbige (z.B. silber, gold, rot, blau, grün) Körperfarbenpigmente.

Beispiel 19

5

10

15

20

115,3 g Eisenoxid-rot (Hersteller: BAYER),

3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),

600 g vollentsalztes Wasser und

200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) verrührt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, roten Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

Beispiel 20

115,3 g Eisenoxid-gelb (Hersteller: BAYER),

3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),

5 600 g vollentsalztes Wasser und

200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 10 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, gelben Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

20 Beispiel 21

15

30

- 115,3 g Eisenoxid-schwarz (Hersteller: CRODA)
 - 3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
- 600 g vollentsalztes Wasser und
- 25 200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

	•		

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, schwarzen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

Beispiel 22

5

- 10 115,3 g Chromoxid (Hersteller: CRODA)
 3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
 - 600 g vollentsalztes Wasser und
 - 200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)
- werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.
- Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, grünen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

<u>ئ</u>

Beispiel 23

115,3 g Berliner Blau (Hersteller: CRODA)

3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),

5 600 g vollentsalztes Wasser und

200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, blauen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

20 Beispiel 24

100 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen SiO₂-Plättchen werden in einem Gemisch aus

25 1000 ml einer 3%igen Silbernitratlösung,
25 ml einer 40%igen Formalinlösung und
25 ml Methanol



dispergiert. Die Suspension wird über Nacht langsam gerührt, bis alles Silber aus der Lösung auf die SiO₂-Plättchen abgeschieden worden ist.

5 Die erhaltenen silbergrauen Plättchen werden gewaschen, getrocknet und bei 800 °C geglüht.

Man erhält ein silbergraues Pigment.

10

WO 93/08237

15

20

25

	•		

.0		25		20		15			10	5	
				-	Tabelle	e 1					
	15. L* .	450/00 s.	u. b*	Glanz L*	7. × 8.	u. b*	L*45	50/00 w.	n. p*	rel, Glanz	Deckvermögen
TiO2-Coated Silver Types		(Beispiel 5	33		:						
SiO2-Silver Iriodin 130	32.9 39.9	-1.6 -2.5	-7.9 -6.4	83.2 82.1	+2.6	-8.3	80.2 80.4	-1.6	+5.3	60.5 51.4	21.1
Interference Types	Ä,	(Beispiel	(9	-		-					
SiO ₂ -Yellowish Gold Iriodin 207	32.5	-2.9	+6.5	81.2	-1.3	+24.7	81.7 83.8	+2.1	-9.7	60.0 40.1	20.3 26.8
	西)	(Beispiel	7)								
SiO2-Red Iriodin 215	32.3 32.4	+5.5	-3.5 -2.8	71.3	+31.2	-3.4 -2.5	86.5 88.3	-11.4	+2.7	54.7	18.5
Pe203-Coated Types	(B	(Beispiel	8)		-	_				-	
SiO2-Bronze Iriodin 530	20.7	+13.6	+26.7	65.9 80.8	+24.3	+37.9	38.9	+23.3	+43.7	68.6 53.8	54.9 131.6
	(B	(Beispiel	(6				-	-		-	
SiO2-Wine Red Iriodin 534	14.4	+19.5	+13.7	51.9	+36.3	+4.8 +9.0	38.2	+34.8	+41.9	72.3 59.4	42.0
s.U. = schwarzer Unterdrund	Ferginal		w.U.	Weißer	= weißer Unterdrund	mind.	Glanz		Glanzwinkel	loi	

Patentansprüche

5

10

15

- 1. Plättchenförmiges Pigment mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und daß zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metallo-xiden oder Metallen belegt ist.
- Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente anorganische Matrix aus Siliciumdioxid,
 Silikat, Boroxid, Borat, Aluminiumoxid, Aluminat oder
 Gemischen derselben besteht.
 - 3. Pigment nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix mit Netzwerkbildnern bzw. Netzwerkwandlern modifiziert ist.

4. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix zur Glättung der Oberfläche Bariumsulfat enthält.

30

5. P_gment nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, im unbeschichteten Substrat enthalten ist.

5

- 6. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtlösliche Farbmittel ein organisches oder anorganisches Pigment ist.
- 7. Pigment nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Pigment ein Azopigment, ein Anthrachinon-Pigment, ein Indigo- oder Thioindigo-Derivat, ein Diketo-Pyrrolo-Pyrrol-Pigment, ein Perylen-Pigment oder ein Phthalocyanin-Pigment ist.

15

- 8. Pigment nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Pigment Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Chromdioxid, Cobaltoxid oder ein Mischoxid ist.
- 9. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Farbmittel eine lösliche Metallverbindung, die zu einem farbgebenden Metalloxid führt, oder ein lösliches organisches Pigment ist.
- 25 10. Pigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das farbgebende Metalloxid Eisenoxid, Chromoxid oder Kobaltoxid ist.

•			

PCT/EP92/02351

ž

11. Pigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche organische Pigment ein in Lauge löslicher Hydroxyanthrachinonfarbstoff oder ein saurer Azofarbstoff ist.

5

12. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die als reflektierende Schicht ausgebildete
Metallschicht aus Silber, Gold, Palladium, Platin, Aluminium, Chrom oder Kupfer besteht.

10

13. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die als reflektierende Schicht ausgebildete
Metalloxidschicht aus Chromoxid, Titandioxid, Eisenoxid
oder einem Gemisch derselben besteht und zur Erzielung
von Interferenzfarben dient.

15

14. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5 und 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der plättchenförmigen Matrix und einem Farbmittel besteht.

20

15. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß auf die reflektierende Schicht oder die Matrix weitere Schichten für spezielle physikalische und/oder chemische Anforderungen aufgebracht sind.

25

30

16. Verfahren zur Herstellung eines plättchenförmigen Pigmentes mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen

Bestandteil enthalten kann und die mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist, wobei

5

- der Precursor des Matrixmaterials als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird,
- im verfestigten Film die Matrix durch eine chemische Reaktion aus dem Precursor entwickelt wird,
- die entstandene Schicht anschließend vom Trägermedium getrennt und gewaschen wird und
- die Partikel gegebenenfalls getrocknet, geglüht, gemahlen und klassiert werden,

15

20

25

10

dadurch gekennzeichnet, daß der durch Trocknung verfestige Film anschließend mit einer Säure behandelt wird und die erhaltenen Filmpartikel mit einer oder mehreren reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt werden.

- 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Aluminium, Silicium, Kalium oder Natrium mit Boraten, Chloride, Aluminaten, Poly- bzw. Metaphosphaten, Silikaten oder Gemischen derselben eingesetzt werden.
- 18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 17, dadurch gekenn-20 zeichnet, daß der Precursor Wasserglas ist.

÷

- 19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem Precursor Netzwerkbildner bzw. Netzwerkwandler in Form löslicher Salze zugesetzt werden.
- 20. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Glättung der Oberfläche der Matrix dem Precursor Bariumsulfat zugesetzt wird.
- 21. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 20, dadurch gekenn21. zeichnet, daß vor dem Aufbringen oder beim Aufbringen auf
 das endlose Band feine Partikel eines organischen oder
 anorganischen Pigmentes im Precursor dispergiert werden.
- 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß
 die dispergierte Menge an Pigmentpartikeln 0,01 bis 99
 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den
 Precursor beträgt.
- 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß
 die Dispersion aus den Pigmentpartikeln und dem Precursor
 in einer Perlmühle hergestellt wird.
- 24. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Precursor zusammen mit der wäßrigen
 Lösung einer Metallverbindung und/oder mit einem löslichen organischen Pigment auf das endlose Band aufgebracht wird.
- 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung durch einen Komplexbildner maskiert ist.

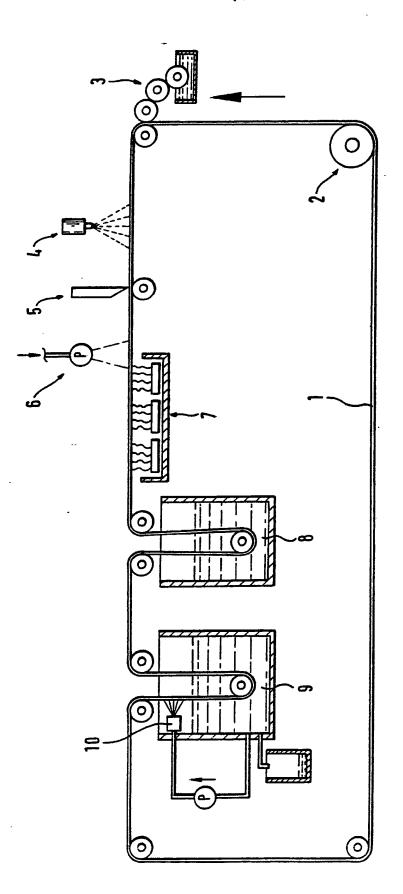
- 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichn t, daß der Komplexbildner Zitronensäure, Weinsäure oder EDTA ist.
- 5 27. Verfahren nach den Ansprüchen 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Metallverbindungen im
 Precursor 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10
 Gew.-%, beträgt.
- 28. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Formulierungen wie Lacken, Druckfarben, Kosmetika oder Kunststoffen oder als Korrosionsschutzmittel.

15

20

25

30



F.g. J

.....

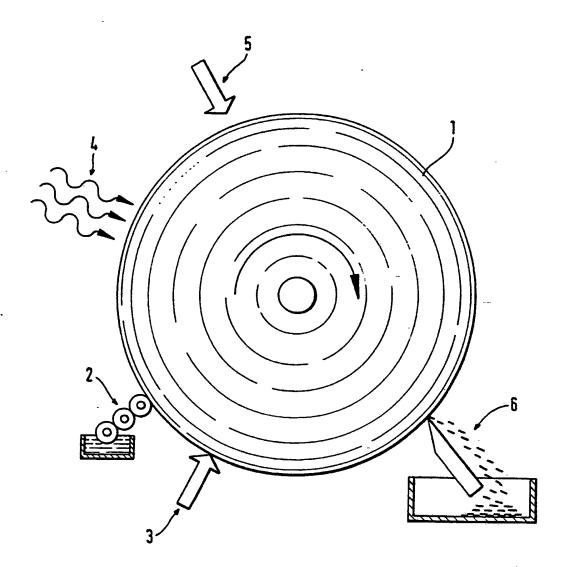
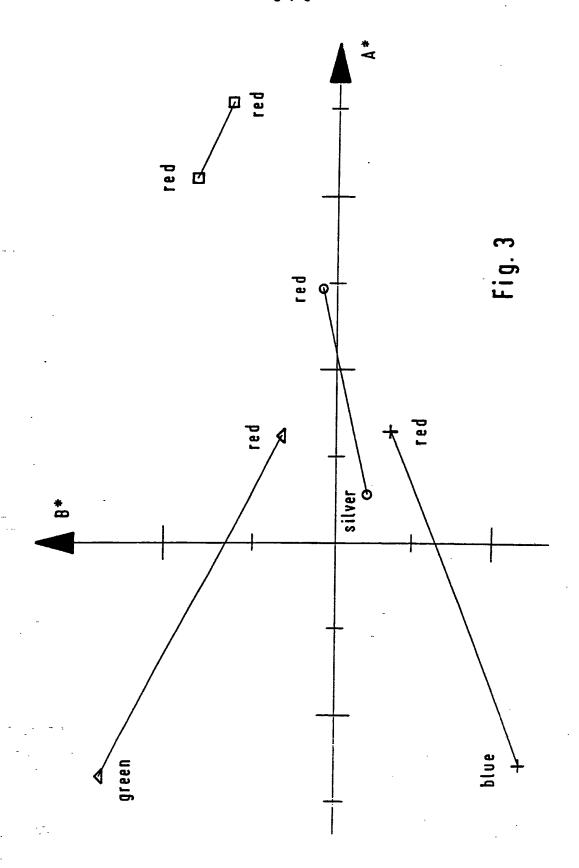


Fig. 2

•		



		.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1

International application No.

PCT/EP92/02351

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int	.cl.: ⁵ c09c1/00		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
	DS SEARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)	
Int	.c1.: ⁵ c09c		
	on searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the	e fields searched
		-6 data have and subsequentiately control t	weens mass?
Electronic da	ta base consulted during the international search (name	ot data base and, where practicable, scarcit	erms used)
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
			·
A	FR,A,1 581 309 (MAY & BA	KER) 12 September	
	1969		
	& US,A,3 767 443 cited in the application		
<u>.</u>			
A	EP,A,O 266 248 (RHONE-PO	H.ENC) 4 May 1988	
A	EF, R, U 200 240 (KHOND-100	DELICY 4 May 1500	
	···		
P,A	EP, A, O 484 108 (TOYOTA J	IDOSHA) 6 May 1992	
	cited in the application		<u>-</u>
A	FR,A,1 273 230 (JENAER GI	LASWERK SCHOTT & GEN.)	•
_	6 October 1961 & US,A,3 138 475		
	cited in the application		
	 -		
Further	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
		"I" later document published after the inter	mational filing date or priority
"A" documen	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not considered	date and not in conflict with the applic	cation but cited to understand
	particular relevance ocument but published on or after the international filing date	1977 dammant of martinular relationary the	claimed invention cannot be
"L" document cited to	nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alon	e .
	reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	step when the document is
means'	nt published prior to the international filing date but later than	being obvious to a person skilled in the	
	ity date claimed	"&" document member of the same patent	family
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	
04 Dec	cember 1992 (04.12.92)	22 December 1992 (22.12.92)
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer	•
i	EAN PATENT OFFICE		
Facsimile No		Telephone No.	
rom PCT/IS/	A/210 (second sheet) (July 1992)		•

·		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202351 SA 65310

This amer lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/12/92

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR-A-1581309	12-09-69	BE-A- CH-A- DE-A- GB-A- NL-A- US-A- US-A-	720539 550237 1792478 1237866 6812731 3627553 3767443	14 18 30 11 14	5-03-69 1-06-74 13-11-71 1-06-71 1-03-69 1-12-71 1-10-73
EP-A-0266248	04-05-88	FR-A- AU-B- AU-A- JP-A- JP-A- JP-B- JP-A- US-A-	2605012 608542 7949487 3114059 3115214 3029265 63258957 5074917	11 14 15 16 23	i-04-88 i-04-91 i-04-88 i-05-91 i-05-91 i-04-91 i-10-88 i-12-91
EP-A-0484108	06-05-92	JP-A- JP-A- JP-A- CA-A-	4268380 4268383 4173955 2054618	24 22	-09-92 -09-92 -06-92 -05-92
FR-A-1273230		CH-A- DE-B- GB-A-	421351 1136042 909084		

O For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

FORM POST

Int.K	1. 5 CO9C1/OO		alen Klassifikation und der IPC			
II. RECH	ERCHIERTE SACHGI		Minday office of 7			
Vlendish	ation contain	Kecherchierte	m Mindestpriifstoff 7 Klassifikationssymbole			
A/255UIA	ationssytem					
Int.K1	. 5	coac		·		
		Recherchierte nicht zum Mindestprüfsto unter die recherchi	ff gehörende Verüffentlichungen, soweit diese erten Sachgebiete fallen ⁸			
	HLAGIGE VEROFFE		unter Aporte der mellechlichen Telle 12	Betr. Anspruch Nr.		
Art.º	Kennzeichnung der	Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	mite. Villane dei mankemenen rene			
A	12. Sep & US,A,	581 309 (MAY & BAKER) tember 1969 3 767 443 Anmeldung erwähnt				
A	EP,A,O 266 248 (RHONE-POULENC) 4. Mai 1988					
P,A	EP,A,O 484 108 (TOYOTA JIDOSHA) 6. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt					
A	GEN.) 6. Oktol & US,A,	273 230 (JENAER GLASWE ber 1961 3 138 475 Anmeldung erwähnt	ERK SCHOTT &			
"A" Vede de "E" all tic "L" Vede fet ann ann ann ann ann ann ann ann ann an	eröffentlichung, die den finiert, aber nicht als beres Dokument, das jed malen Anmeidedatum vortifientlichung, die geeielfelhaft erscheinen zu stlichungsdatum einer annen Veröffentlichung die sich er Benutzung, die sich er Benutzung, eine Auszieht	gegebenen Veröffentlichungen 10: allgemeinen Stand der Technik sooders bedeutsam anzusehen ist ooch erst am oder nach dem internaeröffentlicht worden ist gnet ist, einen Prioritätsanspruch assen, oder durch die das Veröfnetren im Recherchenbericht gobelegt werden soil oder die aus einem i angegeben ist (wie ausgeführt) auf eine mindliche Offenbarung, stellung oder andere Maßnahmen iem internationalen Anmeldedappruchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de meidedatum oder dem Frioritätsdatum ist und mit der Anmeidung nicht kolli Verständnis des der Erfindung zugrun oder der ihr zugrunsteliegenden Theor "X" Veröffentlichung von besonderer Bede te Erfindung kann nicht als nen oder keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede te Erfindung lann nicht als auf erfinr ruhend betrachtet werden, wenn die Veiner oder menreren anderen Veröffentlichung gebracht wird um einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	diert, sondern nur zum detliegenden Prinzips ie angegeben ist ntung; die beanspruch- auf erfinderischer Tätig- ntung; die beanspruch- lerischer Tätigkeit be- eröffentlichung mit tlichungen dieser Kate- d diese Verbindung für		
	HEINIGUNG		Absendedatum des internationalen Rec	herchenherichts		
Datum des	Abschlusses der Interna 04. DEZEMI		2 2. 12. 92			
Internation	ale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bedi VAN BELLINGEN I.	ensteten		

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9202351 65310

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angahen über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04.
Diese Angahen dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/12/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentilokument	Datum der Veröffentlichung	M	fitglied(cr) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
		BE-A-	720539	06-03-69		
FR-A-1581309	12-09-69		550237	14-06-74		
		CH-Y-		18-11-71		
		DE-A-	1792478			
		GB-A-	1237866	30-06-71		
		NL-A-	6812731	11-03-69		
		US-A-	3627553	14-12-71		
			3767443	23-10-73		
		US-A-				
	A4 AF A0	FR-A-	2605012	15-04-88		
EP-A-0266248	04-05-88	AU-B-	608542	11-04-91		
			7949487	14-04-88		
		AU-A-	3114059	15-05-91		
		JP-A-		16-05 -9 1		
		JP-A-	3115214			
		JP-B-	3029265	23-04-91		
		JP-A-	63258957	26-10-88		
	-	US-A-	5074917	24-12-91		
	25 25 23	JP-A-	4268380	24-09-92		
EP-A-0484108	06-05-92	JP-A-	4268383	24-09-92		
		•••	4173955	22-06-92		
		JP-A-		03-05-92		
	•	CA-A-	2054618	03 03 25		
		CH-A-	421351			
FR-A-1273230		DE-B-	1136042			
		GB-A-	909084			
		-		•		
	_					
	-					
		-				
-			÷			
			-			
		-				
z						



INTERNATIONALER RECHERCHENBERIC donales Aktenzeichen PCT/EP 00/00069 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09C1/00 C09V0/00 C08K9/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der national B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C C08K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendere Süchbegrifte) OCT 2 4 2001 C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 198 02 234 A (BASF AG) 1.2 30. Juli 1998 (1998-07-30) Spalte 6 -Spalte 7; Ansprüche 4,5 X EP 0 753 545 A (BASF AG) 1 - 4,915. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24. Mai 2000 02/06/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 LIBBERECHT, E



.

PCT

ANTRAG

Vom Anmeldeamt auszufüllen
Internationales Aktenzeichen
Internationales Aktenzeichen
Internationales Anmeldedatum
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des	Name des Anmeldeamts	und "PCT International Application"				
Patentwesens behandelt wird.	Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 9901612-rahg					
Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG						
Mehrschichtiges Perlglanzpigment						
Feld Nr. II ANMELDER						
Name und Anschrist: (Familienname, Vorname: bei juristischen Per Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name in diesem Feld in der Anschrist angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sosern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitze	Diese Person ist gleichzeitig Erfinder					
Merck Patent GmbH Frankfurter Straße 250		Telefonnr.: 06151/72-65 75				
64293 Darmstadt Deutschland		Telefaxnr.: 06151/72-71 91				
		Fernschreibnr.:				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	aat): DE					
		nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten				
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEI	TERE) ERFINDER					
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder						
ANDES, Stephanie		Anmelder und Erfinder				
Gustav-Hoch-Straße 21 63452 Hanau Deutschland		nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (St	aat): DE				
	gsstaaten mit Ausnahme Staaten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten				
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.						
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ZUSTELLANSCHRIFT						
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder Anwalt vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen v Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Nam	Telefonnr.: 06151/72-26 83					
Merck Patent GmbH 64271 Darmstadt		Telefaxnr.: 06151/72-71 91				
Deutschland		Fernschreibnr.:				
Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, went im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeber	n kein Anwalt oder gemeins n ist.	<u> </u>				

			•	
		,		

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER						
Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Personation Beeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Stanmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnstizes FUCHS-POHL, Gerald Arheilger Weg 2 64331 Weiterstadt Deutschland	onen vollständige amtliche					
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (St	aat): DE				
rur rolgende Staaten: mungsstaaten der Vereinigten Sta		nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten				
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Perst Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name de in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des SAnmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes PFAFF, Gerhard Trautenauer Straße 41 64839 Münster Deutschland	onen vollständige amtliche es Staats anzugeben. Der itzes oder Wohnstizes des angegeben ist.)	Diese Person ist: nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (St	aat): DE				
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaten alle Bestimmungsstaten der Vereinigten Stat	aaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten				
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Perso Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name de in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des S Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes	onen vollständige amtliche es Staats anzugeben. Der itzes oder Wohnsitzes des angegeben ist.)	Diese Person ist: nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)				
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (St	aat):				
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaten alle Bestimmungsstaten der Vereinigten State	aaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten				
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Perso Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name de in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des S Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes	onen vollständige amtliche es Staats anzugeben. Der itzes oder Wohnsitzes des angegeben ist.)	Diese Person ist:				
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (St	aat):				
für folgende Staaten: mungsstaaten der Vereinigten Staa		nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten				
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf eine	em zusätzlichen Fortsetz	ungsblatt angegeben.				

		- 9	J.	,

Feld N	Ir. V	BESTIMMUNG VON STAATEN					
Die folg	enden	in Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen					
may any	geni enz	t werden).					
Kegioi		Patent ARIPO-Patent: GH Ghana GM Gambia KE K.	min	1 C 1	anatha MNV Malanii CD C I CT Ci		
<u> </u>	•••	SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder v	veitere	Staat	esotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, , der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist		
X	EA	Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidse.	han F	RV Re	Jarus KG Kirgisistan K7 Vassahatan MD D		
		Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist	I M	Turki	nenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des		
X	EP			СП	und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern,		
نتا		DE Deutschland, DK Danemark, ESSpanien, Fi Finni	and. F	R Frai	nkreich GR Vereinigtes Königreich CD Geischaufend		
		IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, N der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkor	L Nie	derlar	ide PT Portugal SE Schweden und jeder weitere Steet		
X	OA	OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin CF	7ent	rala fri	kanische Republik CC Vonce CI Care 117-11		
		CM Rainciull, GA Gaoun, GN Guinea, GW Gilling	?a-H19	san I	MI Mali MR Mauretanies NE Nines CN Coursel		
		1D ischad, 1G iogo and jeder wellere Staat, der vi	ertrag	sstaat	der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart angeben).		
Natio	nales	Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges I'e	nkieier	Linie	angeben)		
X		Vereinigte Arabische Emirate	X		Liberia		
X		Albanien	X		Lesotho		
X		Armenien	X		Litauen		
X		Österreich	X		Luxemburg		
X		Australien	X		Lettland		
×		Aserhaidschan	X		Republik Moldau		
X	BA	Bosnien-Herzegowina	X		Madagaskar		
X		Barbados	図		Die ehemalige jugoslawische Republik		
X	BG	Bulgarien	_		Mazedonien		
X	BR	Brasilien	X	MN	Mongolei		
X	BY	Belarus	\mathbf{x}		Malawi		
X	CA	Kanada	X		Mexiko		
X	CH	und LI Schweiz und Liechtenstein	X		Norwegen		
X	CN	China	X	NZ	Neuseeland		
X	CU	Kuba	X		Polen		
\mathbf{X}	CZ	Tschechische Republik	X		Portugal		
X	DE	Deutschland	X		Rumänien		
X	DK	Dänemark	X	RU	Russische Föderation		
X	EE	Estland	X	SD	Sudan		
X	ES	Spanien	X	SE	Schweden		
X	FI	Finnland	X	SG	Singapur		
X		Vereinigtes Königreich	X	SI	Slowenien		
X		Grenada	X	SK	Slowakei		
X		Georgien	X	SL	Sierra Leone		
×		Ghana	X	TJ	Tadschikistan		
X		Gambia	X	TM			
X		Kroatien	X	TR	Türkei		
X		Ungarn	X	TT	Trinidad und Tobago		
X	ID	Indonesien	\mathbf{X}				
X	IL	Israel	区		Uganda		
X	IN	Indien	X	US	Vereinigte Staaten von Amerika		
X	IS	Island	671		*****		
X	JP	Japan			Usbekistan		
⊠ ⊠		Kenia					
X		Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea	N N	YU 7A	Jugoslawien		
Œ.	n.r	Demokratische Volksrepublik Korea	X		Südafrika Simbabwe		
(C)	КD	Republik Korea					
X X		Kasachstan	Kästo Verö	inen f ffentli	ür die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Ichung dieses Formblatts beigetreten sind:		
X)		Saint Lucia	_				
X		Sri Lanka	=				
				• • • •			

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

		•	· ,

Blatt Nr. .4

Feld Nr. VI PRIORITÄTS	ANSPRUCH		$\overline{}$	Weitere	Prioritäteanengiahaeind	im Zugete feld	
Anmeldedatum		zeichen	<u>_</u>	weitere		im Zusatzfeld angegeben.	
der früheren Anmeldung	der früheren Anmeldung		nationale An	melduna	Ist die frühere Anmeldung eine: regionale Anmeldung:* internationale Anmeldung		
(Tag/Monat/Jahr)			Staa	_	regionales Amt	Anmeldeamt	
Zeile (1) 19. Januar 1999 (19.01.1999)	199 01 61	2.7	DE	- •			
Zeile(2)							
Zeile (3)							
Das Anmeldeamt wird erst bezeichneten früheren Ann	neldung(en) zu	erstellen und	dem internationa	len Büro zu	ı übermitteln (nur falls die	frühere Anmeldung(en) bei	
dem Amt eingereicht word * Falls es sich bei der früheren A Mitgliedstaat der Pariser Verband	en ist(sind), da Inmeldung um e	s für die Zwec. ine ARIPO-Anm	ke dieser interna eldung handelt s	itionalen Ar o mußin d	nmeldung Anmeldeamt ist) Iem Zusatzfeld mindestens ein	Staat angegehen worden der	
Feld Nr. VII INTERNATI							
Wahl der internationalen Recherch (falls zwei oder mehr als zwei int		A) Ant	trag auf Nutzun	g der Ergel	bnisse einer früheren Reche	rche; Bezugnahme auf diese nationalen Recherchenbehörde	
behörden für die Ausführung der ir zuständig sind, geben Sie die von Ih. der Zweibuchstaben-Code kann ben	iternationalen R nen gewählte Be	lecherche bed hörde an: -	intragt oder von il tum (Tag/Mona	ır durchgefü	ihrt worden ist): Aktenzeichen	Staat (oder regionales Ami)	
ISA /							
Feld Nr. VIII KONTROLI	ISTE; EINF	EICHUNGS	SPRACHE				
Diese internationale Anmeldu	ng enthält D			lung lieger	n die nachstehend angekre	uzten Unterlagen bei:	
die folgende Anzahl von Blät	tern:	🔀 Blatt für	die Gebührenb	erechnung	,		
Antrag : 5	2.	Gesonde	rte unterzeichn	ete Vollma	acht		
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 9 3. Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):					handen):		
Ansprüche : 3	4.	☐ Begründ	ung für das Fel	ılen einer l	Unterschrift		
Zusammenfassung : 1	5. 😿 Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch						
Zeichnungen Golgende Zeilennummer gekennzeichnet: (1) Zeichnungen Golgende Zeilennummer gekennzeichnet: (1) Golgende Sprache:					0 1		
Sequenzprotokollteil		_				•	
der Beschreibung :	1 _	_	_	_	Aminosäuresequenzen in	erem biologischen Material	
Blattzahlinsgesamt : 18	1		e (einzeln auffül		•	i computeriesoarer ronn	
Abbildung der Zeichnungen, di mit der Zusammenfassung		Sp	orache, in der die ternationale Ann	·			
veröffentlicht werden soll (Nr.):	NET DEC 43	1 611	igereicht wird.				
Feld Nr. IX UNTERSCHE		<u>.</u>				rn sich dies nicht eindeutie	
aus dem Antrag ergibt, in wel	cher Eigensch	aft die Persoi	n unterzeichnet.	uernoien, i	ana es isi anzugeven, sojei	n sich dies nicht eindeung	
	_						
Merck Ratent GmbH							
ppa.	- 17						
X16/1/1X XX	Ralu						
Dr. Schüttler Dr. R	aabe						
		Vom	Anmeldeamt a	uszufüllen			
1. Datum des tatsächlichen l	Eingangs dies					2. Zeichnungen	
internationalen Anmeldung	g:					einge-	
Geändertes Eingangsdatum fristgerecht eingegangener zur Vervollständigung dies	Unterlagen c	der Zeichnur	igen			gangen:	
Datum des fristgerechten E Richtigstellungen nach An	ingangs der an	geforderten				gegangen:	
5. Internationale Recherchen (falls zwei oder mehr zusta	oehörde indig sind):	ISA/	6	Ul Ül	permittlung des Recherch hlung der Recherchengeb	enexemplars bis zur oühr aufgeschoben	
		Vom Inte	rnationalen Bü	ro auszufii	llen		
Datum des Eingangs des Albeim Internationalen Büro:	ktenexemplars						

ede est

Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.

- 1. Wennder Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:
- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.
- 2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.
- 3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend **unschädliche Offenbarung oder** Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Fortsetzung von Feld Nr. IX: Unterschriften der Anmelder:

ANDES, Stephanie

FUCHS-POHL Gerald

PFAFÉ. Gerhard

		·	÷	

Dieses Blatt ist nicht Teil und zählt nicht als Blatt der internationalen Anmeldung.

101	Von Anmeldeamt auszufüllen
BLATT FÜR DIE GEBÜHRENBERECHNUNG	
Anhang zum Antrag	Internationales Aktenzeichen
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9901612-rahg	Eingangsstempel des Anmeldeamts
Anmelder Merck Patent GmbH, Darmstadt	
BERECHNUNG DER VORGESCHRIEBENEN GEBÜHREN 1. ÜBERMITTLUNGSGEBÜHR 2. RECHERCHENGEBÜHR Die internationale Recherche ist durchzuführen von (Sind zwei oder mehr Internationale Recherchenbehörden für die internationale ist der Name der Behörde anzugeben, die die internationale Recherche durchführen internationale GEBÜHR	945, S
Bestimmungsgebühren	b1 b2 B
Die internationale Anmeldung enthält alle Bestimmungen. 8	1.113, I
5. GESAMTBETRAG DER ZU ZAHLENDEN GEBÜHREN Addieren Sie die in Feldern T, S, I und P eingetragenen Beträge, und tragen Sie die Summe in das nebenstehende Feld ein	2 160 FUR
Die Bestimmungsgebühren werden jetzt noch nicht gezahlt.	
ZAHLUNGSWEISE	
Abbuchungsauftrag (siehe unten) Bankwechsel Scheck Barzahlung Postanweisung Gebührenmarken	Kupons Sonstige (einzeln angeben):
abzubuchen.	gegebenen Gesamtbetrag der Gebühren von meinem laufenden Konto
Konten dieses Verfahren erlauben angegebenen Gesamtbetrags der C	uzt werden, wenn die Vorschriften des Anmeldeamts über laufende v) wird beauftragt, Fehlbeträge oder Überzahlungen des vorstehend gebühren meinem laufenden Konto zu belasten bzw. gutzuschreiben. lie Ausstellung des Prioritätsbelegs und seine Übermittung an das
Internationale Büro der WIPO vor	n meinem laufenden Konto abzubuchen. Merok Patent GmbH
2800.0015 05.01.1999 Kontonummer Datum (Tag/Monat/Jahr)	Unterschrift Dr. Schüttler Dr. Raabe
Komonument Datam (128/monassam)	Dr. Johnston Dr. Naabe

		; ·





Bescheinigung

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mehrschichtiges Perlglanzpigment"

am 19. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 C, C 09 D und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im/Auftrag

Nietiedt

Aktenzeichen: 199 01 612.7

			, /h	•

Nr. der Anmeldung / Application No. / Demande de brevet no

PCT/EP 0 0 / 0 0 0 6 9

0 7. 01. 00

Zeichen des Anmelders / Vertreters - Applicant / Representative

Tag des Eingangs / Date of Receipt / Date de réception

Ref. No - Rèférence du demandeur ou du mandataire

EPA / EPO / OEB

D - 80298 München

Merck Patent GmbH

64271 Darmstad

PAT

1 3. JAN. 2000

Datum / Date: 05.01.2000

9901612-rahg

Anmelder: Merck Patent GmbH, Darmstadt

Applicant: Demandeur:

Α.

20.01.2000

Empfangsbescheinigung / Receipt for documents / Récépissé de documents

Das Europäische Patentamt bescheinigt hiermit den Empfang folgender Dokumente : The European Patent Office hereby acknowledges the receipt of the following : L'Office européen des brevets accuse réception des documents indiqués ci-dessous :

	eldeunterlagen / items making up pplication / pièces de la demande	Stückzahl / No. of copies / Nombre d'exemplaires	Beigefügte Dokumente / accompanying documents / documents joints
X	Antrag Request Requête	1	Vertretervollmacht Authorisation of representative(s) Pouvoir de mandataire
X	Beschreibung Description	3	Erfindernennung Designation of Inventor Désignation de l'inventeur
X	Patentanspruch (Patentansprüche) Claim(s) Revendication(s)	3 -	Früherer Recherchenbericht Earlier Search report Rapport de recherche antérieure
	Ggf. unterschiedliche Patentansprüc Different claims Le cas échéant, revendications différ		Gebührenberechnungsblatt Fee calculation sheet Feuille de calcul des taxes
	Zeichnung(en) Drawing(s) Dessin(s)		Abbuchungsauftrag PCT/RO/101 Debit order Währung/Currency/Monn Ordre de débit Betrag/Amount/Montar EUR 2.160,
X	Zusammenfassung Abstract Abrégé	3	Scheck Ausfüllung freigesteilt/ Cheque optional/facultatif Chèque
X	Prioritätsbeleg(e) Priority document(s) Document(s) de priorité	1	Sonstige Unterlagen Other documents Autres documents
	Übersetzung des(r) Prioritätsbelegs(Translation of priority document(s) Traduction du ou des documents(s)		

Die genannten Unterlagen sind am oben genannten Tag eingegangen; die Anmeldung hat die ebenfalls oben angeführte Anmeldenummer erhalten / The said items were received on the date indicated above and the application has been assigned the above-indicated application number / Les documents mentionnés ont été reçus à la date indiquée; le numéro figurant ci-dessus a été attribué à la demande de brevet

Unterschrift / Amtsstempel Signature / Official Stamp Signature / Cachet officiel



Europäisches Patentamit European Palant Cfäne Cffoe europäan das brevels El D-80208 in änchen

M. Wemert

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: ANMELDEAMT			PCT
ALLEMAGNE	PAT 3. FEB. 2000	AKTEN	DES INTERNATIONALEN ZEICHENS UND DES NALEN ANMELDEDATUMS
zahlen zurück	abi. X Ka.	(Re	egel 20.5.c) PCT)
		Absendedatum (Tag/Monat/Jahr)	2 5 FEB 2000
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9901612-rahg		WICH	TIGE MITTEILUNG
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00069	Internationales Anmeldee		Prioritätsdatum(<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 19/01/1999
Anmelder MERCK PATENT GMBH			
Bezeichnung der Erfindung			
Anmeldedatum zuerkannt worden ist. 2. Weiterhin wird dem Anmelder mitgete oben angegebenen Absendedatum über 3. Sonstiges: * Das Internationale Büro überwacht die	Übermittlung des Aktenex B/301). Ist das Aktenexem	r der internationalen Anm kemplars durch das Anme plar bei Ablauf des vierzel	ldearnt und unterrichtet den Anmelder über nnten Monats nach dem Prioritä/sdatum
Name und Postanschrift des Anmeldeamts Europäisches Patentamt, P.B. NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 3 Fax: (+31-70) 340-3016	5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedien Y : िञ्चासध्य	steter -y.d. Nouvieland

		• .	

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

- Vom Anmeldeamt auszufüllen -

PCT/EP 0 0 / 0 0 0 6 9

0 7 JAN 2000

.000 / n

Internationales Anmeldedatum

0 7. OL 00

EUROPEAN PATENT OFFICE
PCT INTERNATIONAL APPLICATION
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 0001612-rahg

	(max. 12 Zeichen) 9901	l612-rahg				
Feld Nr. 1 BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG						
Mehrschichtiges Perlglanzpigment						
Feld Nr. II ANMELDER						
Name und Anschrist: (Familienname, Vorname: bei juristischen Per Bezeichnung. Bei der Anschrist sind die Postleitzahl und der Name in diesem Feld in der Anschrist angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sosern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitze	aes Staats an livenen i Jer	Diese Person ist gleichzeitig Erfinder				
Merck Patent GmbH		Telefonnr.: 06151/72-65 75				
Frankfurter Straße 250 64293 Darmstadt		Telefaxnr.: 06151/72-71 91				
Deutschland		Fernschreibnr.: ./.				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Sta	at): DE				
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten alle Wereinigten S		nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten				
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEIT	TERE) ERFINDER					
	Name und Anschrist: (Familienname, Vorname: bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrist sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrist angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sosern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) nur Anmelder					
ANDES, Stephanie Gustav-Hoch-Straße 21		Anmelder und Erfinder				
63452 Hanau Deutschland		nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Sta	nat): DE				
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmung alle Bestimmung für folgende Staaten: alle Bestimmung der Vereinigten S	sstaaten mit Ausnahme taaten von Amerika	nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten				
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf e	inem Fortsetzungsblatt ang	regeben.				
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTR						
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eig	n für den (die) Anmelder censchaft zu handeln als:	Anwalt Semeinsamer Vertreter				
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen v. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Nam	ollständige amtliche Bezeichnung. e des Staats anzugeben.)	Telefonnr.: 06151/72-26 83				
Merck Patent GmbH 64271 Darmstadt		Telefaxnr.: 06151/72-71 91				
Deutschland		Fernschreibnr.: ./.				
Zustellanschrift: Dieses Kästehen ist anzukreuzen, wenr im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben	kein Anwalt oder gemeins	amer Vertreter bestellt ist und statt dessen				

			•	÷	
·					

Blatt Nr. 3

, Feld !	Vr. V	BESTIMMUNG VON STAATEN						
				4				
	Die solgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):							
•	• .	Patent		•				
X			enia,	LS L	esotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone,			
					, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist			
X	EA				elarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik			
		Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistar Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist		Turki	menistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des			
X	EP			СН	und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern,			
ட	LI	DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnt	and. F	RFra	nkreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland,			
		IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, N	L Nie	derlar	ide, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat,			
_		der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinko						
X	OA				ikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal,			
					der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart			
		oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gept	unktetei	1 Linie	angeben)			
Natio	nales	Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges I	erfah re	n gewii	nscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):			
X	ΑE	Vereinigte Arabische Emirate	X	LR	Liberia			
X	AL	Albanien	X	LS	Lesotho			
X	AM	Armenien	X	LT	Litauen			
X	ΑT	Österreich	X	LU	Luxemburg			
X	ΑU	Australien	X	LV	Lettland			
X	ΑZ	Aserbaidschan	X	MD	Republik Moldau			
X	BA	Bosnien-Herzegowina	X		Madagaskar			
×		Barbados	র		Die ehemalige jugoslawische Republik			
X		Bulgarien			Mazedonien			
X		Brasilien	X	MN	Mongolei			
X		Belarus	X		Malawi			
X		Kanada	\mathbf{x}		Mexiko			
X		und LI Schweiz und Liechtenstein	X		Norwegen			
		China	X		Neuseeland			
X								
X		Kuba	X		Polen			
X		Tschechische Republik	X		Portugal			
X		Deutschland	X		Rumänien			
X		Dänemark	X		Russische Föderation			
X		Estland	X	-	Sudan			
X	ES	Spanien	X	SE	Schweden			
\boxtimes	FI	Finnland	X		<i>2</i> .			
X		Vereinigtes Königreich	X	SI	Slowenien			
X	GD	Grenada	X	SK	Slowakei			
X	GE	Georgien	X	SL	Sierra Leone			
X	GH	Ghana	X	TJ	Tadschikistan			
X	GM	Gambia	X	TM	Turkmenistan			
X	HR	Kroatien	X	TR	Türkei			
X	HU	Ungarn	X	TT	Trinidad und Tobago			
X	ID	Indonesien	X	UA	Ukraine			
X	ΙL	Israel	X	UG	Uganda			
X	IN	Indien	X	US	Vereinigte Staaten von Amerika			
X	IS	Island						
X	JP	Japan	X	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Usbekistan			
X	KE	Kenia	X	VN	Vietnam			
X		Kirgisistan	×	YU	Jugoslawien			
X	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	X		Südafrika			
ت			X		Simbabwe			
	ΚD	Republik Korea	_		ür die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der			
N X		Kasachstan			ichung dieses Formblatts beigetreten sind:			
\Z			_					
E X		Saint Lucia	H					
X	LK	Sri Lanka						

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusztzseld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.

Blatt Nr. .4.... PCT/EP 0 0 / 0 0 0 6 9

Feld Nr. VI PRIORITÄTS	SPRUCH		Weiter	Prioritätsansprüche sind	im Zusatzfeld angegeben.
Anmeldedatum	Aktenzeichen			Ist die frühere Anmeldu	
der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	der früheren Anmelo	dung	e Anmeldung: Staat		internationale Anmeldung Anmeldeamt
Zeile(1) 19. Januar 1999 (19.01.1999)	199 01 612.7	DE			
Zeile (2)				·	
Zeile (3)					
Das Anmeldeamt wird ersu bezeichneten früheren Anm dem Amt eingereicht worde • Falls es sich bei der früheren Ar Mitgliedstaat der Pariser Verbands	ieldung(en) zu erstellen en ist(sind), das für die . nmeldung um eine ARIPO	und dem internat Zwecke dieser int D-Anmeldung hand	tionalen Büro zu ternationalen An elt so muß in di	übermitteln (nur falls die meldung Anmeldeamt ist) em Zusatzfeld mindestens ein	frühere Anmeldung(en) bei 1 Staat angegeben werden, der 1 meldung eingereicht wurde.
	ONALERECHERCI				
Wahl der internationalen Recherci (falls zwei oder mehr als zwei inte behörden für die Ausführung der int zuständig sind, geben Sie die von Ihn der Zweibuchstaben-Code kann benu	ernationale Recherchen- ternationalen Recherche en gewählte Behörde an;	frühere Recher	che (falls eine frü on ihr durchgefü	here Recherche bei der interi	rche; Bezugnahme auf diese nationalen Recherchenbehörde Staat (oder regionales Amt)
ISA /	v	1			
Feld Nr. VIII KONTROLL	ISTE; EINREICHU	NGSSPRACH	E	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Diese internationale Anmeldun die folgende Anzahl von Blätt	orn.	rnationalen Anr t für die Gebühr		die nachstehend angekre	uzten Unterlagen bei:
Antrag : 5	2. 🔲 Ges	onderte unterzei	chnete Vollma	cht	
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 9	j — ·	ie der allgemeir ründung für das	_	Aktenzeichen (falls vor	handen):
Ansprüche : 3		•	•		
Zusammenfassung : 1	folg	ritätsbeleg(e), i ende Zeilennun	imer gekennze	ichnet: (1)	
Zeichnungen :				nmeldung in die folgend	e Sprache:
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :	,	-	_	<u>-</u>	erem biologischen Material
Blattzahlinsgesamt : 18	1 =	okoll der Nucle stige (<i>einzeln au</i>		•	n computerlesbarer Form
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):		Sprache, in de internationale eingereicht wir	Anmeldung De	eutsch	
Feld Nr. IX UNTERSCHRI	IFT DES ANMELDE				
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet. Merck Patent GmbH ppa. i V. Dr. Schuttler Dr. Raabe					
	·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Datum des tatsächlichen Ein internationalen Anmeldung:		om Anmeldean 0 7 JAN 2		7. 01. 00	2. Zeichnungen einge-
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen					
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:					
5. Internationale Recherchenbe (falls zwei oder mehr zuständ		1	6. Übe Zah	rmittlung des Recherche lung der Recherchengeb	nexemplars bis zur ühr aufgeschoben
	Vom 1	Internationalen	Büro auszufüll	en	
Datum des Eingangs des Akte beim Internationalen Büro:	enexemplars				

	. .	Sh 'cr	

Zusatzfeid Wird dieses Zusatzfeit nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht veigefügt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.
- 2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.
- 3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Fortsetzung von Feld Nr. IX: Unterschriften der Anmelder:

ANDES, Stephanie

FUCHS-POHL, Gerald

PEAFE Gerhard

			-

VERTRADIBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Abs nder: INTERNATIONALE	RECHERCHENBEHÖRDE		PCT
An	,	BENACHRIC	HTIGUNG ÜBER DEN EINGANG DES
MERCK PATENT GMBH D-64271 Darmstadt	PAT	R	ECHERCHENEXEMPLARS
GERMANY			(Regel 25.1 PCT)
	1 3. MRZ. 2000		,
	zahlen 🗆 abi. 🗡 zurück an Ra PC 🗇	l .	
	Rücksprache erbeten	Absendedatum	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
		(Tag/Monat/Jahr)	09/03/2000
Aktenzeichen des Anmelders oder	Anwalts		WICHTIGE MITTEILUNG
9901612-rahg Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelde	datum	Prioritätsdatum
PCT/EP 00/00069	(Tag/Monat/Jahr) 0	7/01/2000	(Tag/Monat/Jahr) 19/01/1999
Anmelder			
MERCK PATENT GMBH et	al.		
	herchenbehörde nicht mit dem A		
	r, daß das Hecherchenexemplar de n Recherchenbehörde eingeganger		neldung an dem nachstehend argegebenen
Falle die Internationale Rec	herchenbehörde und das Anmele	deamt identisch sir	nd:
			meldung an dem nachstehend argegebenen
	25/02/200	<u>0</u> (E	Eingangsdatum).
2. Dem Recherchenexe beigefügt.	mplar war ein Protokoll der Nucleo	tid- und/oder Aminos	äuresequenzen in computerlesbarer Form
3. Frist für die Erstellung de	s internationalen Recherchenber	ichts	
Dem Anmelder wird mitgete	eilt, daß die Frist für die Erstellung d	les internationalen R	echerchenberichts drei Monate ab dem , je nachdem welche Frist später abläuft.
obengenannten Eingangsus	atum oder neun Monate ab Gem Ai	oniaisuaium beiragi	, је пасниет меклетны зраке амашк.
	hrichtigung ist dem Internationalen	Būro und, sofern Ab	satz 1 erster Satz zutrifft, dem Anmeldeamt
übermittelt worden.			
Name und Postanschrift der Intern	nationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter B	Bediensteter
	amt, P.B. 5818 Patentlaan 2		ISA/EP
Tel. (+31-70) 340-204	10, Tx. 31 651 epo nţ		,

	-	~ c

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

MERCK PATENT GMBH D-64271 Darmstadt ALLEMAGNE PAT

3 O. MRZ. 2000

zahlen 🗆 zurück an aci. X

Rücksprache erbeten

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2000 (14.03.00)	IMPORTANT NOTIFICATION	
Applicant's or agent's file reference 9901612-rahg	International application No. PCT/EP00/00069	

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MERCK PATENT GMBH (for all designated States except US)

ANDES, Stephanie et al (for US)

International filing date

07 January 2000 (07.01.00)

Priority date(s) claimed

19 January 1999 (19.01.99)

Date of receipt of the record copy by the international Bureau

29 February 2000 (29.02.00)

List of designated Offices

AP :GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW

EA:AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

OA:BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National: AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CU,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,

NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

X

time limits for entry into the national phase

X

confirmation of precautionary designations

requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The Internati nal Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Gen va 20, Switz rland Authorized officer:

Athina Nickitas-Etienne

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/301 (July 1998)

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

			_
		,	•

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is 20 MONTHS from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, 30 MONTHS from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

		• ,
	·	

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

MERCK PATENT GMBH D-64271 Darmstadt ALLEMAGNE

3 O. MRZ. 2000

PAT

zahlen 🗇 api. 🕱 🞜 zurück an PC [

Rücksprache erbeten Date of mailing (day/month/year) 14 March 2000 (14.03.00) Applicant's or agent's file reference 9901612-rahg IMPORTANT NOTIFICATION International application No. International filing date (day/month/year) PCT/EP00/00069 07 January 2000 (07.01.00) International publication date (day/month/year) Priority date (day/month/year) Not yet published 19 January 1999 (19.01.99)

Applicant

MERCK PATENT GMBH et al

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters-"NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office or PCT receiving Office

Date of receipt of priority document

19 Janu 1999 (19.01.99)

199 01 612.7

DE

29 Febr 2000 (29.02.00)

The Int rnati nal Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003160876

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

		•J.,

Der Antrag ist bei der zuständigen mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde oder, wenn zwei oder mehr Behörden zuständig sind, bei der vom Anmelder gewählten Behörde einzureichen. Der Anmelder kann den Namen oder den Zweibuchstaben-Code der Behörde auf der nachstehenden Zeile angeben.

IPEA/ EPA

PCT

KAPITEL II

ANTRAG AUF INTERNATIONALE VORLÄUFIGE PRÜFUNG

nach Artikel 31 des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens:
Der (die) Unterzeichnete(n) beantragt (beantragen), daß für die nachstehend bezeichnete internationale Anmeldung die internationale vorläufige Prüfung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens durchgeführt wird und benennt hiermit als ausgewählte Staaten alle auswählbaren Staaten (soweit nichts anderes angegeben).

Von der mit der	internationalen vorläufigen	Prüfung beauftragte	en Behörde auszufüllen		
		<u> </u>			
Describe on descript					
Bezeichnung der IPEA Eingangs		ingangsdatum des A	ngsdatum des ANTRAGS		
			Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		
Feld Nr. I KENNZEICHNUNG DEI	R INTERNATIONALEN	ANMELDUNG	9901612-rahg		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelded	atum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühester) Prioritätstag (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP00/00069	07.01.2000		19.01.2000		
Bezeichnung der Erfindung					
Mehrschichtiges Perlglanzpigmen	t				
Feld Nr. II ANMELDER					
Name und Anschrift: (Familienname, Vorna Bezeichnung Bei der	ıme; bei juristischen Personen Anschrift sind die Postleitzahl und	vollständige amtliche d der Name des Staats	Telefonnr.:		
anzugeben.)		a do mane des olads	06151/72-6575		
Merck Patent GmbH			Telefaxnr.:		
Frankfurter Straße 250			06151/72-7191		
64293 Darmstadt			Fernschreibnr.:		
Deutschland					
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz	(Staat):		
DE		DE			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname:	bei juristischen Personen vollständige at	miliche Bezeichnung. Bei der	Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)		
	•	_			
ANDES, Stephanie					
Gustav-Hoch-Straße 21					
63452 Hanau Deutschland					
Bediseriaria					
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz	itz (Staat):		
DE		DE			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname:	bei juristischen Personen vollständige a	ımtliche Bezeichnung. Bei der	Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)		
FUCHS-POHL, Gerald					
Arheilger Weg 2					
64331 Weiterstadt Deutschland					
Staatsangehörigkeit (Staat):	: Sitz oder Wohnsitz (Staat):				
DE DE					
Weitere Anmelder sind auf einer	n Fortsetzungsblatt angege	ben.			

		٠,

Blatt Nr. .2....

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00069

Fortsetzung von Feld Nr. II ANMELDER	
Wird keines der folgenden Felder ben	utzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Pers</i> PFAFF, Gerhard Trautenauer Straße 41 64839 Münster Deutschland	onen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE	DE
	·
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Name und Anschritt: (ramiuenname, vorname; bei jurisischen re	ersonen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen P	ersonen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.) .
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Weitere Anmelder sind auf einem zusätzlich	en Fortsetzungsblatt angegeben.

Blatt Nr. 3

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00069

Feld Nr. III ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT					
Die folgende Person ist Anwalt gemeinsamer Vertreter					
und ist vom (von den) Anmelder(n) bereits früher bestellt worden und vertritt Prüfung.	ihn (sie) auch für die internationale vorläufig				
wird hiermit bestellt; eine etwaige frühere Bestellung eines Anwalts/ger	neinsamen Vertreters wird hiermit widerrufen.				
wird hiermit zusätzlich zu dem bereits früher bestellten Anwalt/gemeins mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde bestell	amen Vertreter, nur für das Verfahren vor der t.				
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats	Telefonnr.:				
anzugeben.)	06151/72-6575				
Merck Patent GmbH	Telefaxnr.:				
64271 Darmstadt	06151/72-7191				
Deutschland	Fernschreibnr.:				
Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt odessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben wird.	der gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt				
Feld Nr. IV GRUNDLAGE DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜI	TUNG				
Erklärung betreffend Änderungen:*					
1. Der Anmelder wünscht, daß die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundla	ge				
der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung					
der Beschreibung in der ursprünglich eingereichten Fassung					
unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 3	4				
der Patentansprüche in der ursprünglich eingereichten Fassung					
unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel I (ggf. zusammen mit Begleitschreiben)	9				
unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 3	4				
der Zeichnungen in der ursprünglich eingereichten Fassung					
unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34					
aufgenommen wird. 2. Der Anmelder wünscht, daß jegliche nach Artikel 19 eingereichte Änderung der Ansprüche als überholt angesehen wird.					
Der Anmelder wünscht, daß der Beginn der internationalen vorläufigen Prüfung bis zum Ablauf von 20 Monaten ab dem Prioritätsdatum aufgeschoben wird, sofern die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde nicht eine Kopie nach Artikel 19 vorgenommener Änderungen oder eine Erklärung des Anmelders erhält, daß er keine solcher Änderungen vornehmen will (Regel 69.1 Absatz d). (Dieses Kästchen darf nur angekreuzt werden, wenn die Frist nach Artikel 19 noch nicht abgelaufen ist.)					
* Wenn kein Kästchen angekreuzt wird, wird mit der internationalen vorläufigen Prüfung auf der Grundlage der internationaler Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung begonnen; wenn eine Kopie der Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 und/oder Änderungen der internationalen Anmeldung nach Artikel 34 bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde eingeht, bevor diese mit der Erstellung eines schriftlichen Bescheids oder des internationalen vorläufiger Prüfungsberichts begonnen hat, wird jedoch die geänderte Fassung verwendet.					
Sprache für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung:					
dies ist die Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wurde.					
dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht wurde.					
dies ist die Sprache der Veröffentlichung der internationalen Anmeldung. dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht wurde/wird.					
Feld Nr. V BENENNUNG VON STAATEN ALS AUSGEWÄHLTE STAATEN					
Der Anmelder benennt hiermit als ausgewählte Staaten alle auswählbaren Staaten/das heißt, alle Staaten, die bestimmt wurden und					
durch Kapitel II gebunden sind) mit Ausnahme der folgenden Staaten, die der Anmeldemicht benennen möchte:					

_	•	
•		,

Blatt Nr4			Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00069			
Feld Nr. VI KONTROLLISTE						
Dem Antrag liegen folgende Unterlagen für die Zwo Prüfung in der in Feld Nr. IV angegebenen Sprach	ecke der internationalen ne bei:		Prüfung beauftragte	ernationalen vorläufigen n Behörde auszufüllen		
Übersetzung der internationalen Anmeldung	:	Blätter	erhalten	nicht erhalten		
2. Änderungen nach Artikel 34	:	Blätter				
 Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) der Änderungen nach Artikel 19 	:	Blätter		. —		
4. Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) einer Erklärung nach Artikel 19	:	Blätter				
5. Begleitschreiben	:	Blätter				
6. Sonstige (einzeln aufführen)	:	Blätter				
Dem Antrag liegen außerdem die nachstehend angel	kreuzten Unterlagen bei					
1. 🗶 Blatt für die Gebührenberechnung	4.	Begründung	für das Fehlen eine	r Unterschrift		
2. unterzeichnete gesonderte Vollmacht	5.	Nucleotid- u	nd/oder Aminosäur	esequenz-		
3. Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden)	6. X		computerlesbarer F			
Feld Nr. VII UNTERSCHRIFT DES ANMELDE	ERS, ANWALTS ODE	R GEMEINS	AMEN VERTRET	ERS		
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben o dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Perso						
Merck Patent GmbH ppa i.V. Cacul Dr. Schultler Dr. Raabe						
Von der mit der internationa	ilen vorläufigen Prüfung	beauftragten	Behörde auzufüllen			
Datum des tatsächlichen Eingangs des ANTRA			Sonordo dazaranen			
Geändertes Eingangsdatum des Antrags aufgrund BERICHTIGUNGEN nach Regel 60.1 Absatz						
3. Eingangsdatum des Antrags NACH Prioritätsdatum; Punkt 4 und Punkt 5, un	Ablauf von 19 Mona nten, finden keine Anwe	ten ab ndung.	Der Anmelde entsprechend			
4. Eingangsdatum des Antrags INNERHALB 19 Monate ab Prioritätsdatum wegen Fristverlängerung nach Regel 80.5.						
5. Das Eingangsdatum des Antrags liegt nach Ablauf von 19 Montaten ab Prioritätsdatum, der verspätete Eingang ist aber nac Regel 82 ENTSCHULDIGT.						
Vom	Internationalen Büro au	szufüllen				
Antrag vom IPEA erhalten am:				•		

		• • ,

C/Ph

KAPITEL II

PCT

BLATT FÜR DIE GEBÜHRENBERECHNUNG

Anhang zum Antrag auf internationale vorläufige Prüfung

		Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung
Internationales Aktenzeichen PC	/EP00/00069	beaustragten Behörde auszufüllen
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	9901612-rahg	Eingangsstempel der IPEA
Anmelder Merck Patent Gmb	oH, 64271 Darmstadt	
Berechnung der vorgeschrieb	enen Gebühren	·
Gebühr für die vorläufige	Prüfung	EUR 1.533, P
2. Bearbeitungsgebühr (Anme haben Anspruch auf (Bearbeitungsgebühr um 759 haben alle Anmelder) ein beträgt der in Feld H einzu Bearbeitungsgebühr.)	eine Ermäßigung der 6. Hat der Anmelder (oder en solchen Anspruch, so tragende Betrag 25 % der	EUR 147, H
3. Gesamtbetrag der vorgesche Addieren Sie die Beträge P und H und tragen Sie die das nebenstehende Feld ei	n den Feldern Summe in	EUR 1.680, INSGESAMT
Abbuchungsauftrag füllaufende Konto bei de (siehe unten)		hlung
Scheck	Gebu	hrenmarken ns
Postanweisung Bankwechsel		ige (einzeln angeben):
Abbuchungsauftrag (diese 2 Die IPEA/ EPA 🗶	ahlungsweise gibt es nicht bei aller wird beaustragt, den vorstehe Konto abzubuchen.	n Behörden) end angegebenen Gesamtbetrag der Gebühren von meinem laufenden
X	dieses Verfahren erlauhen) wit	ekreuzt werden, wenn die Vorschriften der IPEA über laufende Konten d beauftragt, Fehlbeträge oder Überzahlungen des vorstehend angegebenen meinem laufenden Konto zu belasten bzw. gutzuschreiben Merck Patent GmbH
2800.0015	02.08.2	
Kontonummer	Datum (Tag/Monat/Jah	De Donko

		•	
			· ·, ,
·			

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE **COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL** APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

MERCK PATENT GMBH D-64271 Darmstadt ALLEMAGNE

PAT

- 4. Aug. 2000

zurück an PC I Rücksprack Rücksprache erbeten

Date of mailing (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)

Applicant's or agent's file reference

9901612-rahg International application No.

PCT/EP00/00069

International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)

Priority date (day/month/year)

IMPORTANT NOTICE

19 January 1999 (19.01.99)

Applicant

MERCK PATENT GMBH et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: AU,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH, GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,

PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 27 July 2000 (27.07.00) under No. WO 00/43456

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switz rland

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Continuation of Form PCT/IB/308

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

oat f mailing (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)		IMPORTANT NOTICE International application No.		
oplicant's or agent's file reference				
9901612-rahg		PCT/EP00/00069		
The applicant is hereby notified nendments under Article 19 has noticed applicant does	ot yet expired and the Ir	ishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 ternational Bureau had received neither such amend ments.	for making ments nor a	
	`			
	•			

VERTRAG UBER DIE INTERNATIONALE ZUSÄMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

MERCK PATENT GMBH	
64271 Darmstadt PAT ALLEMAGNE 17. AUG. 2000	MITTEILUNG ÜBER DEN EINGANG DES ANTRAGS BEI DER ZUSTÄNDIGEN MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTEN BEHÖRDE
zahlen 🗆 abi. 🕱 🧸 al	(Regeln 59.3 e) und 61.1 b) Satz 1 PCT sowie Abschnitt 601 a) der Verwaltungsvorschriften)
Rücksprache erbeten	Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) 1 6. 08. 00
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9901612-rahg	WICHTIGE MITTEILUNG
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00069 Internationales Anmeld (Tag/Monat/Jahr) 07/01/2000	
Anmelder MERCK PATENT GMBH et al.	
2. Dieses Eingangsdatum entspricht: dem tatsächlichen Eingangsdatum des Antrags bei der Bel dem tatsächlichen Datum, an dem der Antrag für die Beh dem Datum, an dem die Behörde auf die Aufforderung zu hin die erforderlichen Berichtigungen erhalten hat.	nörde (Regel 61.1 b)). örde entgegengenommen worden ist (Regel 59.3 e)). ar Behebung von Mängeln des Antrags (Formblatt PCT/IPEA/404)
Antrag erfolgte Auswahl von Vertragsstaaten nicht zu ein in manchen Amtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdal	af von 19 Monaten ab dem Prioritätsdatum. Folglich führt die im ner Verschiebung des Eintritts in die nationale Phase bis zu 30 (oder tum (Artikel 39 (1)). Daher müssen die für den Eintritt in die nationale in manchen Ämtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdatum sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, BAND II zu entnehmen.
(falls zutreffend) Diese Mitteilung gilt als Bestätig per Telefon, Fax oder persönlich erteilten Auskun 4. Nur wenn Punkt 3 zutrifft, wurde dem Internationalen Büro e	rin Exemplar dieser Mitteilung übermittelt.
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde	Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465 Formblatt PCT/IPEA/402 (Juli 1998) P20454 (09/08/2000)

CHAVONAND F H Tel. (+49-89) 2399-2390

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

MERCK PATENT GNIBH D-64271 Darmstadt **ALLEMAGNE**

1 8. SEP. 2000

PAT

zahlen 🗆 zurück an KOPC Rücksprache erbeten

Date of mailing (day/month/year)

13 September 2000 (13.09.00)

Applicant's or agent's file reference

9901612-rahg

IMPORTANT INFORMATION

International application No. PCT/EP00/00069

International filing date (day/month/year) 07 January 2000 (07.01.00)

Priority date (day/month/year) 19 January 1999 (19.01.99)

Applicant

MERCK PATENT GMBH et al

The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP:GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW

EP:AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

National: AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA:AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

OA:BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National: AE,AL,AM,AT,AZ,BA,BB,BR,BY,CH,CU,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,

HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MW,MX,PT,SD,SG,SI,SL,

TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO 34, ch min des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland

Authorized officer:

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Olivia TEFY

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

09/889427

VERTREG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9901612-rahg	Re	he Mitteilung über die Überr cherchenberichts (Formblat treffend, nachstehender Pun	t PCT/ISA/220) sowie, soweit
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldeda	itum (Frühe	stes) Prioritātsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/00069	(Tag/Monat/Jahr) 07/01/200	n	19/01/1999
Anmelder	07/01/200		15,01,1555
MERCK PATENT GMBH et al.			
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In			nd wird dem Anmelder gemäß
	-	Blätter. n Bericht genannten Unterla	gen zum Stand der Technik bei.
1. Grundlage des Berichts			lan Annaldina in des Caranha
 a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte durchgeführt worden, in der sie eing 			
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	e ist auf der Grundlage eine durchgeführt worden.	bei der Behörde eingereich	ten Übersetzung der internationalen
 b. Hinsichtlich der in der internationale Recherche auf der Grundlage des S 			äuresequenz ist die internationale
	ldung in Schriflicher Form en		
zusammen mit der internation	onalen Anmeldung in compu	erlesbarer Form eingereicht	worden ist.
bei der Behörde nachträglic	h in schriftlicher Form einger	eicht worden ist.	
bei der Behörde nachträglic	h in computerlesbarer Form	eingereicht worden ist.	
	hträglich eingereichte schriftl im Anmeldezeitpunkt hinaus		über den Offenbarungsgehalt der
Die Erklärung, daß die in ∞ wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßte	en Informationen dem schrift	lichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestlmmte Ansprüche hal	ben sich als nicht recherch	lerbar erwiesen (siehe Feld	11).
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld I	l).	
Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfin	dung		
X wird der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehmigt		
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetz	t:·	
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung			
wurde der Wortlaut nach Re	pereichte Wortlaut genehmigt gel 38.2b) in der in Feld III a e innerhalb eines Monats nac ellungnahme vorlegen.	ngegebenen Fassung von d	
6. Folgende Abbildung der Zelchnungen i	st mit der Zusammenfassung	zu veröffentlichen: Abb. Nr	·
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen		keine der Abb.
weil der Anmelder selbst ke	ine Abbildung vorgeschlager	hat.	•
weil diese Abbildung die Erf	indung besser kennzeichnet.		

		·

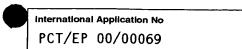
PCT/EP 00/00069

IPK 7	C09C1/00 C08K9/02		
Nach der In	temationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C09C C08K	ole)	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
		Tolla	Doty Assessed No.
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 02 234 A (BASF AG) 30. Juli 1998 (1998-07-30) Spalte 6 -Spalte 7; Ansprüche 4,5	5	1,2
X	EP 0 753 545 A (BASF AG) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1-4,9
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	i
"A" Veröffer aber ni "E" älteres [Anmele "L" Veröffer schein andere soll od ausgef "O" Veröffer eine Be "P" Veröffer dem be	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht stlichung, die vor dem internationalen, Anmeldedatum, aber nach	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betrau "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Rec	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
24	4. Mai 2000	02/06/2000	
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter LIBBERECHT, E	

			,	
•				
	·			
·				
•				

RNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members



Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19802234	Α	30-07-1998	NONE		
EP 0753545	Α	15-01-1997	DE CA JP	19525503 A 2180669 A 9031355 A	16-01-1997 14-01-1997 04-02-1997

		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •
· -		

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09C 1/00, C08K 9/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/43456

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

27. Juli 2000 (27.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/00069

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Januar 2000 (07.01.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 01 612.7

19. Januar 1999 (19.01.99)

DF.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDES, Stephanie [DE/DE]; Gustav-Hoch-Strasse 21, D-63452 Hanau (DE). FUCHS-POHL, Gerald [DE/DE]; Arheilger Weg 2, D-64331 Weiterstadt (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; D-64271 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG. SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MULTILAYER NACREOUS PIGMENT

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGES PERLGLANZPIGMENT

(57) Abstract

The invention relates to a multilayer nacreous pigment on the basis of a lamellar substrate consisting of a material having a refractive index greater than 1.8. Said pigment comprises at least (i) a first layer made of a material with a low refractive index, that is between 1.35 and 1.8; (ii) optionally a second layer made of a material having a refractive index greater than 1.8; (iii) a semitransparent metal layer which is deposited on the substrate or the layers (i) or (ii); and (iv) possibly a secondary coating. According to the invention the substrate consists of lamellar titanium dioxide, zirconium dioxide, α -iron-(III)-oxide, tin oxide or zinc oxide.

(57) Zusammenfassung

Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von grösser als 1,8, das mindestens (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8; (ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von grösser als 1,8; (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und (iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist, wobei das Substrat plättchenförmiges Titandioxid, Zirkoniumdioxid, α-Eisen(III)-oxid, Zinndioxid oder Zinkoxid ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL Albanie AM Armenie AT Österrei AU Australi AZ Aserbaie BA Bosnien	en FI ich FR ien GA	Finnland Frankreich Gabun	LS LT LU LV	Lesotho Litauen Luxemburg	SI SK	Slowenien Slowakei
AT Österrei AU Australi AZ Aserbai	ich FR ien GA dschan GI	Frankreich Gabun	LU			Slowakei
AU Australi AZ Aserbai	dschan GI	Gabun		Luxemburg		
AZ Aserbai	dschan GI		IV	•	SN	Senegal
		Verginiates Königreich	LV	Lettland	SZ	Swasiland
BA Bosnien	-Herzegowina CI	· siemigico itompicion	MC	Мопасо	TD	Tschad
	•	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB Barbado		I Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE Belgien	Gr	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF Burkina	Faso GI	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG Bulgario	en Hi	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	ŪA	Ukraine
BR Brasilie	n IL	israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	OG	Amerika
CF Zentrala	frikanische Republik JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG Kongo	KI	•	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH Schweiz	. KO	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI Côte d'I	Ivoire KI			Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM Kameru	n	Korea	PL	Polen	244	Zimbabwe
CN China	KF		PT	Portugal		
CU Kuba	K2		RO	Rumänien		
	ische Republik LO	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	RU	Russische Föderation		
DE Deutsch	•	Liechtenstein	SD			
DK Dänema	Di			Sudan		
EE Estland			SE	Schweden		
ESCIANU	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mehrschichtiges Perlglanzpigment

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Perlglanzpigment mit einem ausgeprägten Farbflop basierend auf einem plättchenförmigen Substrat aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8.

Mehrschichtige Pigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben zeigen, sind bekannt.

5

30

- So beschreibt US 4 434 010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Materials (Aluminium) und alternierenden Schichten zweier transparenter, dielektrischer Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl, beispielsweise Titandioxid und Siliziumdioxid beiderseits der zentralen Aluminiumschicht.
 In einer weiteren Ausführungsform des Pigmentes werden die auf die zentrale Aluminiumschicht folgenden Schichten durch Magnesiumfluorid und Chrom gebildet. Dieses Pigment zeigt einen intensiven Farbflop von grün nach purpurrot.
- EP 0 753 545 beschreibt goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis transparenter, nichtmetallischer, plättchenförmiger Substrate, die mindestens ein Schichtpaket aus einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex n ≤ 1,8 und einer reflektierenden, selektiv oder nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Beschichtung sowie gewünschtenfalls zusätzlich eine äußere Schutzschicht aufweisen.

Diese Pigmente haben den Nachteil, daß sie durch einen technisch sehr aufwendigen und kostenintensiven Prozeß, beispielsweise durch Chemical Vapor Deposition (CVD)- oder Physical Vapor Deposition (PVD)-Verfahren hergestellt werden. Weiterhin nachteilig ist die oft schwere Reproduzierbar-

keit der Pigmente in der gewünschten Produktqualität und ihre mangelnde Witterungsstabilität.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein im wesentlichen transparentes Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben und/oder einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, das sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnet und gleichzeitig auf einfache Art und Weise hergestellt werden kann.
- Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8 das mindestens
- (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8,
 - (ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,
- 20 (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und
 - (iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist.
- Wenn die semitransparente Metallschicht die äußere Schicht des Pigmentes bildet, können auch noch hoch- und niedrigbrechende Schichten sich anschließen. Bevor die Metallschicht aufgebracht wird, können sich die erste und zweite Schicht auch wiederholen.
- Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes durch

WO 00/43456 - 3 - PCT/EP00/00069

- Aufbringen eines Precursors des Substratmaterials als dünner Film auf ein endloses Band,
- Verfestigung des flüssigen Filmes durch Trocknung und dabei
 Entwicklung des Metalloxides durch chemische Reaktion aus dem Precursor,
 - Ablösung des getrockneten Filmes,

5

- Waschen der erhaltenen Substratpartikel und Resuspendierung in einer Beschichtungslösung,
- Beschichtung der Substratpartikel mit mehreren Schichten aus Metalloxiden oder Metallen und
 - Nachbeschichtung des erhaltenen Pigmentes.
- Das Schichtsystem kann aber auch mit Hilfe eines PVD-Verfahrens erzeugt werden bzw. durch eine Kombination von naßchemischen Verfahren und/oder CVD- und/oder PVD-Verfahren erzeugt werden.
 - Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen. Hierfür können sie auch als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.
- Die erfindungsgemäßen Pigmente können neben den rein koloristischen Anwendungen auch für funktionelle Anwendungen in Betracht gezogen werden. Beispiele hierfür sind Pigmente für den Sicherheitsbereich, z.B. Wert- und Sicherheitsdruck, Pigmente mit spezieller IR-Reflexion, z.B. für Gewächshausfolien und Pigmente für die Lasermarkierung von Kunststoffen.

WO 00/43456 - 4 - PCT/EP00/00069

5

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf plättchenförmigen Substraten mit einer Brechzahl von größer als 1,8. Diese Substrate können beispielsweise aus Titandioxid, Zirkoniumdioxid, α-Eisen(III)-oxid, Zinnoxid, Zinkoxid oder anderen transparenten, stabilen und zur Aufnahme von löslichen oder unlöslichen Farbmitteln befähigten Materialien bestehen.

Als Precursor für die Herstellung der Substrate werden Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen, Zinn, Zink oder Gemischen derselben eingesetzt. Ein bevorzugter Precursor ist Titantetrachlorid.

Die plättchenförmigen Substratpartikel haben eine Dicke zwischen 0,05 und 5 μ m und insbesondere zwischen 0,05 und 2 μ m. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt zwischen 2 und 200 μ m und insbesondere zwischen 5 und 50 μ m.

Als Schichtmaterial für die Schicht (i) mit einer Brechzahl von 1,35 bis 1,8 eignen sich alle dem Fachmann bekannten niedrigbrechenden Materialien, die filmartig und dauerhaft auf die Substratteilchen aufgebracht werden können. Besonders geeignet sind Metalloxide oder Metalloxidgemische, wie z.B. SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃ oder ein Gemisch der genannten Metalloxide oder MgF₂. Als Material mit niedriger Brechzahl können jedoch auch Polymere eingesetzt werden, wie z.B. Acrylate. Die verwendeten Monomere haben ein Molekulargewicht von 200 bis 1000 und stehen als Mono-, Di- oder Triacrylate zur Verfügung. Hinsichtlich funktioneller Gruppen sind sie als Kohlenwasserstoffe, Polyole, Polyether, Silicone oder als fluorierte teflonartige Monomere verfügbar. Diese Monomere können durch Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen polymerisiert werden. Die erhaltenen Schichten besitzen eine Temperaturstabilität bis zu 250 °C. Die Brechzahlen der Acrylatschichten liegen im Bereich von 1,35 bis 1,60. Weitere Angaben sind bei David G. Shaw und Marc G. Langlois zu finden:

WO 00/43456 - 5 - PCT/EP00/00069

5

30

Use of a new high speed acrylate deposition process to make novel multilayer structures, MRS-Tagung in San Francisco 1995; A new high speed process for vapor depositing fluoro and silicone acrylates for release coating applications, Tagung der Society of Vacuum Coater in Chicago, Illinois, 1995.

Die Dicke der Schicht (i) beträgt 10 - 1000 nm, vorzugsweise 20 - 800 nm und insbesondere 30 - 600 nm.

- Geeignete Schichtmaterialien für die Schicht (ii) mit einer Brechzahl von größer als 1,8 sind vorzugsweise Metalloxide bzw. Metalloxidgemische, wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnO, SnO₂ oder Verbindungen mit hoher Brechzahl wie z.B. Eisentitanate, Eisenoxidhydrate, Titansuboxide, Chromoxid, Bismutvanadat, Cobaltaluminat sowie Mischungen bzw. Mischphasen der genannten Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden. Es kommen auch Metallsulfide, Metallnitride bzw. Metalloxynitride in Frage.

 Die Dicke der Schicht (ii) beträgt 10 550 nm, vorzugsweise 15 400 nm und insbesondere 20 350 nm.
- Die Metallschichten (iii) bestehen aus Metallen, wie z.B. Aluminium, Chrom, Nickel, Chrom-Nickel-Legierungen oder Silber. Chrom und Aluminium sind dabei bevorzugt, da sie leicht abzuscheiden sind. Die Schichtdicke der Metallschichten wird auf 5 bis 20 nm eingestellt, um Semitransparenz zu erhalten. Als semitransparente Reflektorschichten können aber auch Materialien wie Graphit oder Titannitrid eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente enthalten in der Beschichtung zusätzliche Farbmittel. Werden beispielsweise Rußpartikel verwendet, dann werden Partikelgrößen von 5 bis 200 nm und insbesondere 10 bis 100 nm verwendet. Derartige Pigmente, die bevorzugt Rußpartikel in Schichten aus Titandioxid, Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid und Zinkoxid enthalten sind in EP 0 499 864 beschrieben.

WO 00/43456 - 6 - PCT/EP00/00069

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmente auch Partikel aus Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinndioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Cerdioxid, Wolframoxid, Molybdänoxid, Zirkonoxid, aber auch Mischoxide, wie Cr₂FeO₄, CoAl₂O₄ oder NiAl₂O₄, in der Beschichtung enthalten.

5

10

15

20

25

Anstelle anorganischer Pigmentpartikel können auch organische Pigmentpartikel in der Beschichtung enthalten sein, wobei insbesondere temperaturstabile organische Pigmente bevorzugt sind. Als organische Pigmentpartikel werden vorzugsweise Phthalocyanine, Verlackungsprodukte von basischen Farbstoffen mit Heteropolysäuren, Anthrachinone, Phenazine, Phenoxazine, Diketopyrrolopyrrole oder Perylene verwendet. Prinzipiell können alle Pigmente, die für die Einarbeitung in das Substrat beschrieben wurden auch in die Beschichtung des erfindungsgemäßen Pigmentes eingearbeitet werden. Die Einlagerung von kleinen Metalloxid- oder organischen Pigmentpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 40 nm in die Hohlräume der Metalloxidbeschichtung bewirkt eine deutliche Erhöhung des Deckvermögens und des Glanzes, verbunden mit einer hohen Homogenität der Beschichtung im Vergleich zu Pigmenten, die durch Mischfällung erhalten werden. Das Deckvermögen und bei gefärbten Pigmentpartikeln die beobachtungswinkelabhängige Absorptionsfarbe der erfindungsgemäßen Pigmente kann in einem weiten Bereich durch die Konzentration der eingelagerten Pigmentpartikel variiert werden. Der auf die Beschichtung bezogene Massenanteil der eingelagerten Pigmentpartikel liegt zwischen 0,5 und 30 % und insbesondere zwischen 2 und 20 %. Weitere Angaben zu Pigmenten, die in der Beschichtung Pigmentpartikel enthalten, sind DE 41 40 295 zu entnehmen.

Das fertige Pigment kann mit einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung (iv) versehen werden, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere

WO 00/43456 - 7 - PCT/EP00/00069

die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

5

25

30

Die zusätzlich aufgebrachten Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

Die Anzahl und Dicke der Schichten ist abhängig vom gewünschten Effekt

und dem verwendeten Substrat. Die Anzahl der Schichten wird durch die
Wirtschaftlichkeit des Pigmentes begrenzt. Verwendet man als Substrat

TiO₂-Plättchen, die nach dem in WO 97/43346 beschriebenen Verfahren
auf einem endlosen Band hergestellt werden, lassen sich besonders gut
definierte Interferenzeffekte erzielen, da diese TiO₂-Plättchen eine einheitliche Schichtdicke besitzen. Das Reflexions- bzw. Transmissionsspektrum
eines solchen Pigmentes weist feinere und genauer abstimmbare
Strukturen auf als das Spektrum eines entsprechenden Pigmentes, das auf
einem Substrat mit breiter Dickenverteilung, wie z.B. Glimmer, beruht.

Die TiO₂-Plättchen werden gemäß der WO 97/43346 auf einem endlosen Band durch Verfestigung und Hydrolyse einer Titantetrachloridlösung hergestellt.

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patent-dokumenten und sonstigen Publikationen.

WO 00/43456 - 8 - PCT/EP00/00069

5

10

25

30

Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

- Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.
- Für das Aufbringen von Titandioxidschichten wird das im US 3 553 001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO₂-Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.

Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird

WO 00/43456 - 9 - PCT/EP00/00069

dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO₂ erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten ist folgendes Verfahren anzuwenden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.

Die einzelnen Schichten können auch nach bekannten Verfahren durch Sputtern von Metallen, beispielsweise von Aluminium oder Chrom oder von Legierungen, wie zum Beispiel Cr-Ni-Legierungen sowie von Metalloxiden, beispielsweise von Titanoxid, Siliciumoxid, oder Indium-Zinn-Oxid oder durch thermisches Verdampfen von Metallen, Metalloxiden oder Acrylaten hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Vakuumbandbeschichtung, wie sie in DE 197 07 805 und in DE 197 07 806 für die Herstellung von Interferenzpigmenten beschrieben wird.

5

15

20

25

30

Patentansprüche

- Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines plättchenförmigen Substrates aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,
 das mindestens
 - (i) eine erste Schicht aus einem Material mit niedriger Brechzahl im Bereich von 1,35 bis 1,8,
- 10 (ii) wahlweise eine zweite Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl von größer als 1,8,
 - (iii) eine semitransparente Metallschicht, die auf dem Substrat oder den Schichten (i) oder (ii) aufgebracht ist und
 - (iv) gegebenenfalls eine Nachbeschichtung aufweist.
 - Perlglanzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 das Substrat plättchenförmiges Titandioxid, Zirkoniumdioxid,
 α-Eisen(III)-oxid, Zinndioxid oder Zinkoxid ist.
 - Perlglanzpigment nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedriger Brechzahl SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃, MgF₂ oder ein Acrylat ist.
 - 4. Perlglanzpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit hoher Brechzahl TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, SnO₂, ZnO oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, ein Eisenoxidhydrat, ein Titansuboxid oder eine Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist.

- 5. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes durch
 - Aufbringen eines Precursors des Substratmaterials als dünner Film auf ein endloses Band,
- Verfestigung des flüssigen Films durch Trocknung und dabei Entwicklung des Metalloxides durch chemische Reaktion aus dem Precursor,
 - Ablösung des getrockneten Films,

WO 00/43456

- Waschen der erhaltenen Substratpartikel und Resuspendierung
 in einer Beschichtungslösung,
 - Beschichtung der Substratpartikel mit mehreren Schichten aus Metalloxiden oder Metallen und
 - Nachbeschichtung des erhaltenen Pigmentes.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen, Zinn oder Zink eingesetzt werden.
- 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Precursor Titantetrachlorid ist.
- 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten nach Zwischentrocknung des zu beschichtenden Materials in einem Wirbelbettreaktor durch CVD und/oder PVD aufgebracht werden.
- Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.

- 10. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 für den Sicherheitsbereich insbesondere für Wert- und Sicherheitsdruck, für Agrarfolien und für die Lasermarkierung von Kunststoffen.
- 11. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken, Gläser und Polymerfolien, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 4 pigmentiert sind.
- 12. Lasermarkierbare Kunststoffe enthaltend Pigmente nach den
 10 Ansprüchen 1 bis 4.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

li .tional Application No PCT/EP 00/00069

A. CLASSII	FICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09C1/00 C08K9/02		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification CO9C CO8K	n symbols)	
110 /	COSC COOK		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that se	uch documents are included in the fields se	arched
.			
Electronic of	ata base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms used)	
	•		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 02 234 A (BASF AG)		1,2
	30 July 1998 (1998-07-30)		
	column 6 -column 7; claims 4,5		
.,			
X	EP 0 753 545 A (BASF AG)	ĺ	1-4,9
	15 January 1997 (1997-01-15)		
	cited in the application the whole document		
	the whole document		
		į (
			i
			l
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	stegories of cited documents:	"T" later document published after the inter	mational filing date
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with	the application but
consid	tered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	sory underlying the
E' earlier of filing of	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	
	ent which may throw doubte on priority claim(e) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do	cument is taken alone
	n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	laimed invention rentive step when the
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one of mo ments, such combination being obvious	re other such docu-
"P" docume	ent published prior to the international filing date but	in the art.	·
	han the priority date claimed	*&" document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
^	A Mar. 2000	00/05/0005	j
] ²	4 May 2000	02/06/2000	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2		
1	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	LIBBERECHT, E	
1	Fax: (+31-70) 340-3016	EADDLINEOITI, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. tional Application No PCT/EP 00/00069

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19802234	Α	30-07-1998	NONE	
EP 0753545	A	15-01-1997	DE 19525503 A CA 2180669 A JP 9031355 A	16-01-1997 14-01-1997 04-02-1997

Form PC i.ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

li donales Aktenzeichen PCT/EP 00/00069

A. KLASSII IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C09C1/00 C08K9/02		
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C09C C08K	de)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete fa	lien
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete Su	chbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 02 234 A (BASF AG) 30. Juli 1998 (1998-07-30) Spalte 6 -Spalte 7; Ansprüche 4,5		1,2
X	EP 0 753 545 A (BASF AG) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1-4,9
	I tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber r "E" ätteres Anme "L" Veröffe scheir ander soil or ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe dem b	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen sidedatum veröffentlicht worden ist untlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem is oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zerfindung zugrundeliegenden Prinzipe o Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutt kann allein aufgrund dieser Veröffentlich erfinderischer Tätigkeit beruhend betrac "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutt kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit er Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichung, die Mitglied derselben i Absendedatum des internationalen Reci	vorden ist und mit der zum Verständnis des der der der ihr zugrundeliegenden ung; die beanspruchte Erfindung ung nicht als neu oder auf htet werden ung; die beanspruchte Erfindung it beruhend betrachtet iner oder mehreren anderen /erbindung gebracht wird und aheilegend ist
	24. Mai 2000	02/06/2000	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter LIBBERECHT, E	

•

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir .onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00069

Im Recherchenbericht ang führtes Patentdokument		Datum der V röffentlichung		tgli d(r) der at ntfamilie	Datum der V röffentlichung
DE 19802234	Α	30-07-1998	KEIN	E	
EP 0753545	Α	15-01-1997	DE CA	19525503 A 2180669 A	
			JP	9031355 A	

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference A 1-90 601/mxu	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)					
International application No.	International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year)					
PCT/EP00/00068	07 January 2000 (07.01.00) 09 January 1999 (09.01.99)					
International Patent Classification (IPC) or n A01D 34/73	ANDREAS STIHL AG & CO.					
Applicant	ANDREAS STIHL AG & CO.					
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a	mination report has been prepared by this International Preliminary Examining					
2. This REPORT consists of a total of	4 sheets, including this cover sheet.					
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).						
These annexes consist of a t	otal of sheets.					
3. This report contains indications rela	ting to the following items:					
1 Basis of the report						
II Priority						
III Non-establishment	of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability					
IV Lack of unity of in	vention					
Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement						
VI Certain documents	cited					
VII Certain defects in t	the international application					
VIII Certain observations on the international application						
Date of submission of the demand	Date of completion of this report					
02 August 2000 (02.08	8.00) 17 April 2001 (17.04.2001)					
Name and mailing address of the IPEA/01	Authorized officer					
Facsimile No.	Telephone No.					

			مدره م
		•	۴,

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00068

I. Basis of the report							
1. This report	t has been drawn of the 14 are referred to	on the basis of in this report a	(Replacement shee s "originally filed"	ets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):			
	the international	application as	originally filed.				
\boxtimes	the description,	pages	1-9	, as originally filed,			
		pages		, filed with the demand,			
		pages		, filed with the letter of,			
		pages		, filed with the letter of			
	the claims,	Nos.	1-11	, as originally filed,			
<u> </u>		Nos		, as amended under Article 19,			
:		Nos		, filed with the demand,			
		Nos.		, filed with the letter of,			
		Nos.		, filed with the letter of			
	the drawings,	sheets/fig	1/5-5/5	, as originally filed,			
		sheets/fig		, filed with the demand,			
		sheets/fig		, filed with the letter of,			
		sheets/fig	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	, filed with the letter of			
2. The amen	dments have result	ed in the cance	ellation of:				
	the description,	pages		_			
	the claims,	Nos.					
	the drawings,						
	,	-					
3. Thi	s report has been e	stablished as i	f (some of) the ar	mendments had not been made, since they have been considered he Supplemental Box (Rule 70.2(c)).			
	•	,					
4. Additiona	l observations, if no	ecessary:					
		•					
!							

		**	•	
		•	v	

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/00068

NO

V.	V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement						
1.	Statement						
	Novelty (N)	Claims	2-5, 8, 11	YES			
		Claims	1, 6, 7, 9, 10	NO NO			
	Inventive step (IS)	Claims	2-5, 8, 11	YES			
		Claims		NO			
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES			

2. Citations and explanations

1. FR-A-2 606 585 (D1) discloses (see Claim 3 and Figure 2) a knife blade for a brush cutting apparatus having all the features of Claim 1 (base part 1; terminal sections 5; blades 2a, 2b, 5a, 5b; fixing hole 8). The subject matter of Claim 1 is therefore not novel (PCT Article 33(2)).

Claims

- 2. The feature of Claim 2 wherein the terminal section is bent in several steps in one direction is not disclosed in the available prior art. Although a blade having terminal sections bent in several steps is known from US-A-3 686 841, the blade in that case forms part of a rake (see column 2, paragraph 1).
- 3. The additional features of Claims 6, 7, 9 and 10 are likewise known from D1.
- 4. The additional features of Claims 3-5, 8 and 11 are not disclosed in the available prior art.

	,		ء مير
	ŕ	•	· ·

International application No.
PCT/EP 00/00068

VII. Certain defe	VII. Certain defects in the international application				
The following defects in the form or contents of the international application have been noted:					
1.	Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description				
	does not cite D1 or indicate the relevant prior art				
	disclosed therein.				
	•				

·		
4		

.

ool 889 Hation

PATENT COOPERATION TREATY

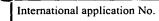
PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9901612-rahg	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificat Examination	ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)		
International application No.	International filing date (day/m	ionth/year)	Priority date (day/month/year)		
PCT/EP00/00069	07 January 2000 (07.	01.00)	19 January 1999 (19.01.99)		
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09C 1/00, C08K 9/02					
Applicant	MERCK PATENT G	МВН			
 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. This REPORT consists of a total of6 sheets, including this cover sheet. This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have be amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see R.) 					
70.16 and Section 607 of the 2	Administrative Instructions unde al of sheets.	er the PCT).			
3. This report contains indications relating to the following items: I Basis of the report II Priority III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV Lack of unity of invention V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI Certain documents cited VII Certain defects in the international application VIII Certain observations on the international application					
Date of submission of the demand		completion of	this report		
03 August 2000 (03.08.	00)	20 Ja	une 2001 (20.06.2001)		
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authoriz	ed officer			
Facsimile No.		ie No.			

•		•
		, .a
		• •
		v



PCT/EP00/00069

I.	Basis	of the re	eport				
1.	With	regard to	the elements of the international application:*				
ŀ	the international application as originally filed						
İ	$\overline{\boxtimes}$	the desc	cription:				
ĺ				, as originally filed			
		pages	, f	iled with the demand			
		pages	, filed with the letter of				
	\square	the clair					
		pages		, as originally filed			
		pages	1-12 , as amended (together with any staten	ent under Article 19			
		pages	, f	iled with the demand			
		pages	, filed with the letter of				
		۔					
l	لــا	the drav	-	, as originally filed			
l		pages -	. f				
		pages					
	_						
	□ '	-	ence listing part of the description:				
		pages					
		pages					
		pages -	, filed with the letter of				
2.	the in	nternation	o the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the nal application was filed, unless otherwise indicated under this item. Its were available or furnished to this Authority in the following language	i			
	\Box		guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).				
l	П	the lang	guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).				
		the lang	guage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (u.).	under Rule 55.2 and/			
3.	With prelim	n regard minary ex	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application xamination was carried out on the basis of the sequence listing:	on, the international			
		contain	ned in the international application in written form.				
		filed to	gether with the international application in computer readable form.				
		furnishe	ed subsequently to this Authority in written form.				
		furnishe	ed subsequently to this Authority in computer readable form.	1			
			atement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the tional application as filed has been furnished.	e disclosure in the			
			atement that the information recorded in computer readable form is identical to the written arnished.	sequence listing has			
4.	\bigcap	The am	nendments have resulted in the cancellation of:				
			the description, pages				
			the claims, Nos.				
			the drawings, sheets/fig				
5.		This rep	port has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	een considered to go			
*	in thi	acement s is report	sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Artic as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amen	ele 14 are referred to adments (Rule 70.16			
**		70.17). eplaceme	ent sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this repor	t.			

		•
		•

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	7	YES
		Claims	1-6, 8-12	NO NO
	Inventive step (IS)	Claims		YES
		Claims	7	NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
		Claims		NO NO

2. Citations and explanations

- Reference is made to the following documents D1 to D3:
 - D1: DE-A-198 02 234 (BASF AG) 30 July 1998 (1998-07-30)
 - D2: EP-A-0 753 545 (BASF AG) 15 January 1997 (1997-01-15), mentioned in the application
 - D3: WO-A-93/08237 (MERCK PATENT GMBH) 29 April 1993 (1993-04-29).

Document D3 is a publication by the applicant which is mentioned in the applicant's parallel application, PCT EP00/00071, and said application is processed together with the present application. A further copy of D3 is therefore not appended as an annex for the applicant.

2.

2.1 Document D1 discloses a multilayer nacreous pigment consisting of a lamellar substrate (made of, for example, α -Fe₂O₃, ZnO or TiO₂, which inherently have a refractive index greater than 1.8) having at least (i) a first layer made of a material with a low refractive index in the range of 1.7 to 1.8 (made



of, for example, carboxy-containing ZrO₂), (ii) a second layer made of metal (for example, Fe, Cr, Co or Ni) that is semitransparent for visible light, or also made of metal oxides, metal sulphides or mixtures thereof which are deposited on the layer (i), and (iii) optionally a secondary coating (for example, made of a material with a high or low refractive index). The pigments produced in D1 are used in the pigmenting of lacquers, inks, in particular safety inks, plastics, cosmetics, ceramic products and glass (cf. D1: page 3, line 22 - page 7, line 8 and page 11, lines 43-51).

Consequently, the subject matter of Claims 1, 2, 4 and 9-12 is not novel over D1. Claims 1, 2, 4 and 9-12 do not meet the requirements of PCT Article 33(2).

2.2 Document D2 discloses a multilayer nacreous pigment consisting of a lamellar substrate (made of, for example, α -Fe₂O₃, ZrO₂ or TiO₂, which inherently have a refractive index of greater than 1.8) having at least (i) a layer made of a material with a low refractive index in the region of 1.8 (made of, for example, SiO_2 , Al_2O_3 , AlO(OH) or MgF_2), (ii) a second layer made of metal (for example, Fe, Cr, Co or Ni) that is semitransparent for visible light, or made of metal oxides, metal sulphides or mixtures thereof which are deposited on the layer (i), and (iii) optionally a secondary coating (for example, made of material with a high or low refractive index). The pigments produced in D2 can be used for the pigmenting of lacquers, inks, in particular safety inks, plastics, cosmetics, ceramic products and glass (cf. D2: page 3, line 19 - page 8, line 43 and



page 13, lines 33-38).

Consequently, the subject matter of Claims 1-3 and 9-12 is not novel over D2. Claims 1-3 and 9-12 do not therefore meet the requirements PCT Article 33(2).

- 2.3 Document D3 discloses a method for producing a multilayer lamellar nacreous pigment consisting of the method steps:
 - deposition of a precursor (made of, for example, solutions of inorganic or organic compounds of the metals aluminium, silicon, potassium, sodium or zinc) of the substrate material as a thin film on a continuous strip,
 - fixing the liquid film by drying and developing the metal oxide by chemical reaction from the precursor,
 - separation of the dried film,
 - washing the substrate particles obtained and intermediate drying,
 - coating the substrate particles (also using PVD)
 with a plurality of layers from one or more metal oxides, and
 - optional secondary coating of the pigment obtained (cf. D3: Claims 16-18, 21, 28; page 22, line 20 to page 23, line 3).

Consequently, the subject matter of Claims 5-6 and 8 is not novel over D3. Claims 5-6 and 8 do not meet the requirements of PCT Article 33(2).

2.4 Although the subject matter of Claim 7 is novel over D1 to D3, it would be obvious to a person skilled in



International application No.
PCT/EP 00/00069

the art to use the known precursor $TiCl_4$ in the method as per the application. Claim 7 does not therefore meet the requirements of PCT Article 33(3).

2.5 The subject matter of Claims 1-12 meets the requirements of (PCT Article 33(4)).

** * · · ·

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3.

- 3.1 The terms "selectively" and "optionally" used in Claim 1 are undesirable since optional features should be included in dependent claims. Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 6.
- The wording "method for producing the pigment as per the invention..." used in Claim 5 should, for the sake of clarity, be supplemented by the wording "as per Claims 1 to 4...", or corresponding details from Claim 1, parts (i) to (iii), should be listed. Claim 5 is, in addition, not consistent with Claim 1, since in Claim 5 the secondary coating is not listed as an optional feature, as in Claim 1, but as a compulsory feature. Claim 5 does not therefore meet the requirements of PCT Article 6.
- 3.3 The words "or also in further patent documents and other publications" on page 7, lines 30-31, are unclear, since it is not exactly clear what documents are meant by "further or other publications". Page 7, lines 30-31, do not meet the requirements of PCT Article 5.